АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXIV

ВЫПУСК 6 ИЮНЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1960

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Кузнецкий мост, $^{9}/_{10}$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 6

К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПЛАТИНЕ

П. К. Мигаль и В. А. Циплякова

Среди адсорбционных процессов, представляющих интерес для ката-за, можно в первую очередь назвать адсорбцию водорода и кислорода металлах, часто употребляемых в гидрогенизационном и окислитель-м процессах. Особый интерес для катализа представляет не столько ве-чина адсорбции, сколько скорость ее.

Изучению скорости адсорбции водорода и кислорода на металлах, применяемых качестве катализаторов, посвящено большое число работ (см., например, [1]). На ювании этих работ можно сделать вывод о хорошей применимости для многих слу-в адсорбции водорода и кислорода кинетических уравнений Бенхема — Барта:

$$n = at^{1/s}, \quad (1)$$

Рогинского — Зельдовича:

$$dn / dt = ae^{-\alpha n}. \quad (2)$$

Однако в литературе имеется мало работ по комплексному исследованию адсорб-онных и каталитических свойств, хотя они и позволяют решать вопрос о роли ад-бции в катализе. В этом отношении представляет интерес электрохимический метод чения адсорбционных, каталитических и электрохимических свойств платиновых ализаторов, разработанный А. И. Шлыгиным и А. Н. Фрумкиным [2]. Этот метод ивых заряжения) получил в последнее время относительно широкое распростране-для изучения адсорбции водорода и кислорода на металлах платиновой группы. А. И. Шлыгиным [3] был разработан прямой метод изучения кинетики адсорбции ктрохимически активных газов, основанный на методе кривых заряжения и исполь-ющий чувствительность платинового электрода-катализатора к следам водорода и лорода, адсорбированных на нем. Этот метод применялся в данной работе для изу-ия кинетики адсорбции водорода и кислорода, а также их взаимодействия в слое платине в присутствии мышьяка, ртути и циан-ионов.

Влияние мышьяка, ртути и циан-ионов на адсобрцию водорода и кислорода на пла-е изучалось А. Н. Фрумкиным и А. И. Шлыгиным с сотрудниками. Ими была пока-а специфичность действия этих ядов.

Изучение кинетики адсорбции водорода на никеле в присутствии ртути и дициана водилось в работе [4], в которой установлена линейная зависимость между лога-мом константы скорости и количеством введенного яда. Кривые скорости адсорб-изменяли свою форму по мере введения яда.

Опубликованные работы по изучению взаимодействия водорода с кислородом в кой фазе на платине относятся к области исследования обычной каталитической кции. Так, в работах [5—8] исследовался катализ гремучего газа из смесей водорода ислородом различного состава для выяснения влияния различных факторов, за лючением контактных ядов.

Из результатов исследования указанных авторов вытекает применимость такой мы для данной реакции, согласно которой скорость реакции определяется соударе-ми атомов кислорода с адсорбированными атомами водорода, или, наоборот, в за-имости от того, какой компонент (водород или кислород) преобладает в данной ре-ионной смеси.

Несомненный интерес представляла проверка этих выводов непосредственным про-нием реакции в слое между адсорбированным водородом и молекулярным кисло-ом, а также адсорбированным кислородом и молекулярным водородом. Реакции ое представляют интересную в теоретическом отношении, но мало изученную об-ть катализа.

Экспериментальная часть

М е т о д и к а. При изучении влияния добавок на кинетику адсорбции и взаимо-ствие в слое водорода с кислородом ставились три серии опытов. Каждая серия водилась в следующем порядке. Используемый электрод-катализатор готовился ктрохимическим осаждением платиновой черни на платиновую пластинку из 2%-ного твора хлорплатината при постоянной плотности тока, равной $4 \cdot 10^{-3}$ А/*см*^{2}.

Для получения необходимых характеристик свежеприготовленных катализато на них снимались кривые заряжения в 0,1 N HCl (для определения истинной пов ности, размер которой был примерно равен 100 000 $см^2$) и в 0,1 N H_2SO_4 (для измере адсорбционной способности электрода-катализатора). Сила поляризационного т была 1,5 mA. В качестве электрода сравнения использовался меркурсульфат (в случае употребления сернокислых растворов) и каломельный электроды (в случае лянокислых растворов). За нуль потенциала принимался потенциал обратимого дородного электрода в данном растворе электролита.

После снятия кривых заряжения на неотравленном катализаторе изучалась ки тика адсорбции водорода, а также реакция между адсорбированным водородом и лекулярным кислородом, с одной стороны, и кинетика адсорбции кислорода, а та взаимодействия адсорбированного кислорода с молекулярным водородом — с дру Кинетические опыты проводились в специальной электролитической ячейке. Яче обеспечивала возможность измерения потенциала во время взбалтывания ее для сыщения электрода водородом или кислородом. Для стандартизации условий пр дения кинетических опытов использовался раствор электролита, из которого пре рительно был удален кислород путем насыщения азотом. Электролитами служ 0,1 N растворы серной кислоты и едкого натра.

При изучении кинетики адсорбции водорода или кислорода электролитичес ячейка наполнялась раствором электролита, и проводилась электрохимическая дег ция поверхности электрода путем анодной или катодной поляризации до области д ного слоя, затем половина объема раствора из ячейки вытеснялась водородом или к лородом, и при интенсивном взбалтывании ячейки (700—800 встряхиваний в мину каждые 30 сек. измерялся потенциал электрода вплоть до насыщения его. Интенс ное перемешивание необходимо было для обеспечения проведения опытов в кине ческой области и полного насыщения электролитов кислородом или водородом.

В результате проведения кинетических опытов получались кривые потенциал время. Эти кривые при помощи соответствующих кривых заряжения пересчитывал на кинетические кривые обычного вида: количество адсорбированного газа — время

Количество адсорбированного водорода определялось по количеству затрач ного электричества с учетом зарядки двойного слоя, т. е. по кривой катодной по ризации от двойного слоя в водородной области. Такой расчет количества адсорби ванного водорода не должен вызывать сомнения для адсорбции на чистой платин платине, отравленной ртутью, циан-ионами и сравнительно небольшими количеств мышьяка (до 20% покрытия поверхности платины мяшьяком), где имеет место приб зительно обратимый процесс. Этот расчет имеет некоторую погрешность при больш отравлениях платины мышьяком, где уже наблюдается явно необратимый проце

Кривые прямого и обратного заряжения в кислородной области имеют значите ную гистерезисную петлю, являющуюся результатом необратимости процесса в э области. Расчет количества адсорбированного кислорода мы проводили по прям ходу кривой заряжения, т. е. по кривой анодной поляризации в кислородной обла до 1,0 V (по сравнению с обратимым водородным потенциалом в данном раствор Такой метод расчета количества адсорбированного кислорода нами был принят следующим соображениям. Адсорбция кислорода платиной не идет выше потенци 1,0 V, в то время как конец кислородной области по кривой заряжения лежит вбл потенциала выделения кислорода, т. е. около 1,5 V и соответствует более сильно окислению электрода. Известно, что участок кислородной области до 1,0 V менее необ тим. Таким образом, ограничивая кислородную область, с некоторой погрешност был сделан пересчет экспериментальных кривых потенциал — время на обычные нетические кривые: количество адсорбированного кислорода — время.

Методика изучения реакции в слое была аналогична только что описанной с которыми изменениями, обусловленными целью работы.

Затем следовала операция отравления электрода-катализатора различными бавками. Отравление мышьяком и ртутью производилось растворами As_2O_3 и HgC сернокислой среде. Яды вводились из расчета определенного процента покрытия верхности катализатора и восстанавливались водородом на электроде при потенци обратимого водородного электрода. Опыты на отравленном мышьяком и ртутью к лизаторе проводились при отсутствии яда в самом растворе.

Отравление катализатора циан-ионами производилось в щелочной среде, постоянном присутствии яда в растворе.

После введения яда изучалась скорость адсорбции водорода и кислорода, взаи действия водорода с кислородом, а также снимались кривые заряжения. Для исс дования влияния добавки бралось несколько концентраций ее.

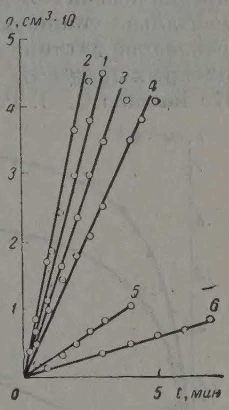
Адсорбция водорода. Экспериментальные данные по сорбции водорода в присутствии мышьяка представлены на рис. 1.

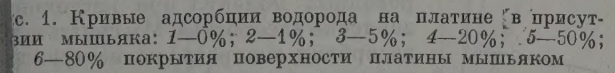
Из экспериментальных данных по изучению скорости адсорбции во рода на свежеприготовленном катализаторе в 0,1 N серной кислоте (к вая *1*) следует, что адсорбция водорода подчиняется нулевому поряд

Мышьяк (рис. 1) не меняет характера адсорбционного процесса. Ки тические изотермы остаются линейными почти на всем протяжении, да

ля больших количеств введенной добавки яда (кривые 5 и 6, соответ-твующие введению мышьяка из расчета 50 и 80% покрытия). На ско-ость адсорбции водорода мышьяк влияет следующим образом: первая равнительно малая порция мышьяка (порядка 1%) величивает скорость адсорбции; следующие возра-тающие порции добавки постепенно снижают ско-ость до минимума.

Данные по изучению влияния атомарной ртути на дсорбцию водорода на платине представлены на ис.2. Как видно из рисунка, первая сравнительно алая порция добавки (порядка сотых процента) риводит, как и в случае мышьяка, к активации кон-кта в отношении адсорбции водорода. При этом рактер адсорбционного процесса не меняется.




с. 1. Кривые адсорбции водорода на платине в присут-зии мышьяка: 1—0%; 2—1%; 3—5%; 4—20%; 5—50%; 6—80% покрытия поверхности платины мышьяком

альнейшие возрастающие порции добавки уменьшают скорость адсорб-и и меняют форму кинетических адсорбционных изотерм, которые из ямых постепенно превращаются в кривые.

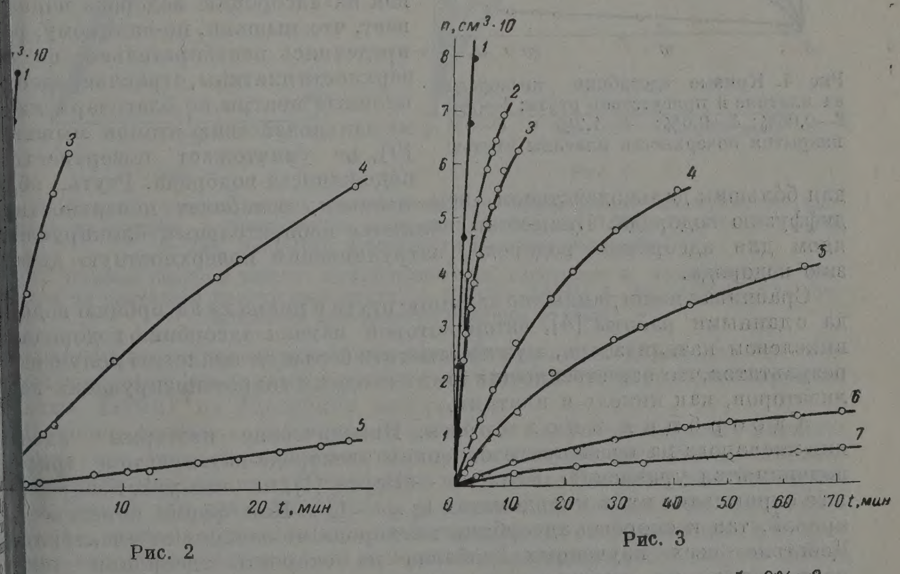


Рис. 2

Рис. 3

2. Кривые адсорбции водорода на платине в присутствии ртути: 1—0%; 2—0,05%; 3—1%; 4—5% и 5—10% покрытия поверхности платины ртутью

3. Кривые адсорбции водорода на платине в присутствии KCN: 1—0; 2—6,16×-7 моль/л; 3—2,46·10⁻⁶ моль/л; 4—5,6·10⁻⁶ моль/л; 5—1,1·10⁻⁵ моль/л; 6—2,46·10⁻⁵ моль/л и 7—4,4·10⁻⁵ моль/л KCN

Влияние циан-ионов на адсорбцию водорода на платине представлено рис.3. Как видно из рисунка, скорость адсорбции водорода в отсутствие в щелочной среде, как и в кислой среде, отвечает нулевому порядку. С введением KCN скорость адсорбции водорода уменьшается и меняется ма кинетической изотермы: из прямой, соответствующей нулевому по-

рядку, постепенно превращается в кривые, удовлетворительно подчиня щиеся первому порядку.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать некотор предположения относительно механизма адсорбции водорода. Экспер ментально установлен нулевой порядок для адсорбции водорода на не равленной платине в кислой и щелочной средах. Нулевой порядок адсор ционных процессов характерен для определенной поверхности адсорбент По мнению С. З. Рогинского [1], нулевой порядок адсорбции возмож только для квазиравновесного ра пределения сорбтива по неоднородн поверхности при условии симбатн сти теплоты адсорбции и энергии а тивации одних и тех же участков п верхности и интенсивного поверхн стного перераспределения адсорб рованных молекул при постоянн давлении адсорбтива. Мы считаем, ч адсорбция водорода на неотравле ной платине в кислой и щелочной ср дах отвечает только что описанно механизму, тем более что давлен водорода в системе было постоянны

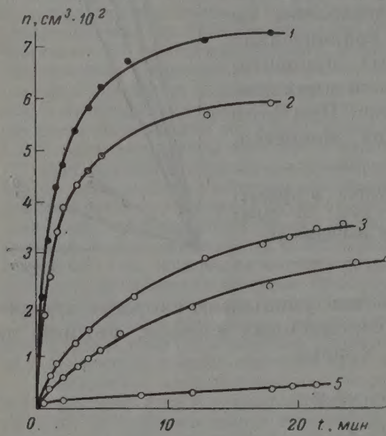


Рис. 4. Кривые адсорбции кислорода на платине в присутствии ртути: *1*—0%; *2*—0,06%; *3*—0,6%; *4*—1,2% и *5*—3% покрытия поверхности платины ртутью

Анализ влияния различных доб вок на адсорбцию водорода показ вает, что мышьяк, по-видимому, р пределяясь неизбирательно по п верхности платины, отравляет адсор ционные центры, но благодаря мал му дальнодействию атомов мышья [9], не уничтожает поверхностн подвижности водорода. Ртуть, обл дая бóльшим дальнодействием, чем мышьяк, ослабляет поверхностн диффузию водорода. Циан-ионы являются избирательным блокирующ ядом для адсорбции водорода, затрудняющим поверхностную дифф зию водорода.

Сравнивая наши данные по влиянию ртути и циана на адсорбцию водор да с данными работы [4], автор которой изучал адсорбцию водорода никелевом катализаторе, нужно отметить большую аналогию полученн результатов, что естественно для таких сходных гидрогенизирующих ка лизаторов, как никель и платина.

Адсорбция кислорода. Кинетические изотермы адсо ции кислорода на свежеприготовленном электроде-катализаторе (рис. подчиняются уравнению Бенхема — Барта (1), на что указывает хо шее спрямление их в координатах $\lg n - \lg t$. Как форма кинетическ кривой, так и скорость адсорбции кислорода не зависят от электроли Действие всех изученных добавок на скорость адсорбции кис рода сходно, но отличается интенсивностью в следующей последо тельности $CN' > Hg > As$.

На рис. 4 показано влияние ртути на кинетику адсорбции кислоро Аналогичная зависимость получена для мышьяка и циан-ионов. Все бавки, уменьшая скорость адсорбции, не изменяют характера адсорб онного процесса. Таким образом, механизм отравления укладывается рамки представлений о микроблокировке, следствием чего является сох нение одного и того же механизма адсорбции — практически необрати го закрепления кислорода на поверхности без последующего перер пределения путем поверхностной диффузии.

Реакция между адсорбированным водор дом и молекулярным кислородом. Реакция в с

ежду адсорбированным водородом и молекулярным кислородом на неотавленном катализаторе как в кислой, так и в щелочной среде (кривая *1*, ис. 5, 6, 7) подчиняется нулевому порядку. В случае каталитической реакции в адсорбированном слое постоянную скорость может обеспечить лько быстрая поверхностная подвижность реагента. Следовательно, для акции между адсорбированным водородом и молекулярным кислородом платине в жидкой среде необходимо принять наличие интенсивного

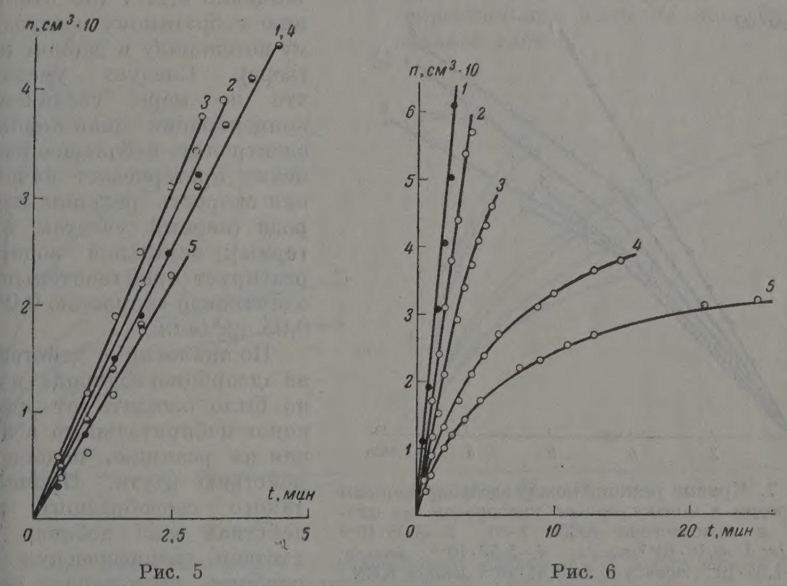


Рис. 5 Рис. 6

. 5. Кривые реакции между адсорбированным водородом и молекулярным кисодом на платине в присутствии мышьяка: *1*—0%; *2*—0,05%; *3*—1%; *4*—10% и *5*—25% покрытия поверхности платины мышьяком

. 6. Кривые реакции между адсорбированным водородом и молекулярным кисодом на платине в присутствии ртути: *1*—0%; *2*—0,05%; *3*—1%; *4*—5% и *5*—10% покрытия поверхности платины ртутью

верхностного перераспределения адсорбированного водорода, что подрждает выше сделанные аналогичные выводы на основе эксперименьных данных по адсорбции водорода.

Введение мышьяка, как видно из рис. 5, не нарушает нулевого порядка кции, т. е. мышьяк, как это выяснилось и в случае адсорбции водорода, влияет на поверхностную диффузию последнего, являясь неизбирательдобавкой для реакции. Однако в отличие от влияния на адсорбцию орода, мышьяк практически не действует на скорость реакции, в то врекак адсорбцию водорода он замедляет, благодаря уменьшению действщей поверхности.

Данные по влиянию ртути на кинетику реакции в слое между адсорованным водородом и молекулярным кислородом приведены на рис. 6. ть, как видно из рис. 6, уменьшает скорость реакции и изменяет ее пок. Так, при введении ртути из расчета 1% покрытия поверхности плаы реакция уже не отвечает нулевому порядку, но еще и не подчиняется вому порядку. Следующие возрастающие порции добавки окончательустанавливают первый порядок. Таким образом ртуть является ядом реакции между адсорбированным водородом и молекулярным кислоом, замедляющим поверхностную диффузию водорода. Этот вывод натся так же в полном согласии с аналогичным выводом, сделанным на овании результатов изучения влияния ртути на адсорбцию водорода.

Влияние циан-ионов на кинетику реакции между адсорбированн водородом и молекулярным кислородом представлено на рис. 7. С перв же порций введенных в электролит циан-ионов кинетические изотермы р акции из прямых, отвечающих нулевому порядку, превращаются в лом ные с двумя линейными отрезками, имеющими различный наклон к о абсцисс (времени). Вне зависимости от количества введенных циан-ион излом этих изотерм наблюдается приблизительно при одном и том же п тенциале 0,27 V (по отнош нию к обратимому водород му потенциалу в данном ра творе). Следует указат что по мере увеличени концентрации циан-ионов электролите небольшое изм нение претерпевает началь ная скорость реакции вод рода (первый участок из термы); остальной водор реагирует приблизительно одинаковой скоростью 0,04 0,05 *см³/мин*.

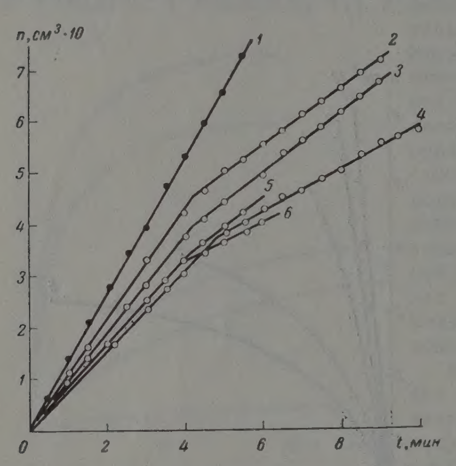


Рис. 7. Кривые реакции между адсорбированным водородом и молекулярным кислородом на платине в присутствии KCN: *1*—0; *2*—3,08·10^{-7} *моль/л*; *3*—6,16·10^{-7} *моль/л*; *4*—5,56·10^{-6} *моль/л*; *5*—1,54·10^{-5} *моль/л* и *6*—2,41·10^{-5} *моль/л* KCN

По аналогии с действи на адсорбцию водорода ну но было ожидать от циа ионов избирательного дей вия на реакцию, подобно действию ртути. Причин такого своеобразного в действия этой добавки считаем специфическую сорбцию циан-ионов, ко рая, вероятно, осуществля ся вблизи потенциала 0,27 Такое предположение не противоречит факту неизбирательно действия циан-ионов на реакцию, хотя на адсорбцию водорода о действуют избирательно. Действительно, в случае изучения адсорбц водорода яд вводился при потенциале двойного слоя, т. е. на газированную поверхность, в опытах же по изучению скоро реакции, которые проводились сразу же после опытов по адсорбции, вводился при потенциалах, близких к обратимому водородному потенц лу, т. е. в условиях заполнения поверхности водородом.

Реакция между адсорбированным кислор дом и молекулярным водородом. Реакция между сорбированным кислородом и молекулярным водородом на неотравленн платиновом катализаторе в кислой среде удовлетворительно подчиняет первому порядку (кривая *1* рис. 8). В щелочной же среде она не уклад вается в первый порядок. Кроме этого, скорость реакции в щелочной ср примерно в 15 раз меньше, чем в кислой среде. Как было сказано вы в работах Гофмана с сотрудниками [5], которые в сущности изучали акцию в слое между водородом и кислородом, также указывается на т можение реакции между адсорбированным кислородом и газообразным дородом в щелочи. Авторы объяснили торможение плохой реакционн способностью водорода в щелочи.

Мы склонны придерживаться мнения Е. И. Шульц с сотрудника [6] о том, что причиной торможения является специфическая адсорбц OH-ионов на поверхности платины.

Кинетические изотермы исследуемой реакции в присутствии ртути пр ставлены на рис. 8. Ртуть, как показывают экспериментальные данн

...актически не изменяет характера реакционного процесса, уменьшая ...шь скорость реакции по мере введения возрастающих порций добавки.

Мышьяк, подобно ртути, также уменьшает скорость реакции, не нару...я ее первого порядка.

Данные по влиянию циан-ионов на реакцию в слое между адсорбирован...м кислородом и молекулярным водородом приведены на рис. 9. Циан...ны ускоряют данную реакцию, по-видимому, нивелируя отрицательное действие щелочной среды, вытесняя гидроксильные ионы из адсорбированного слоя.

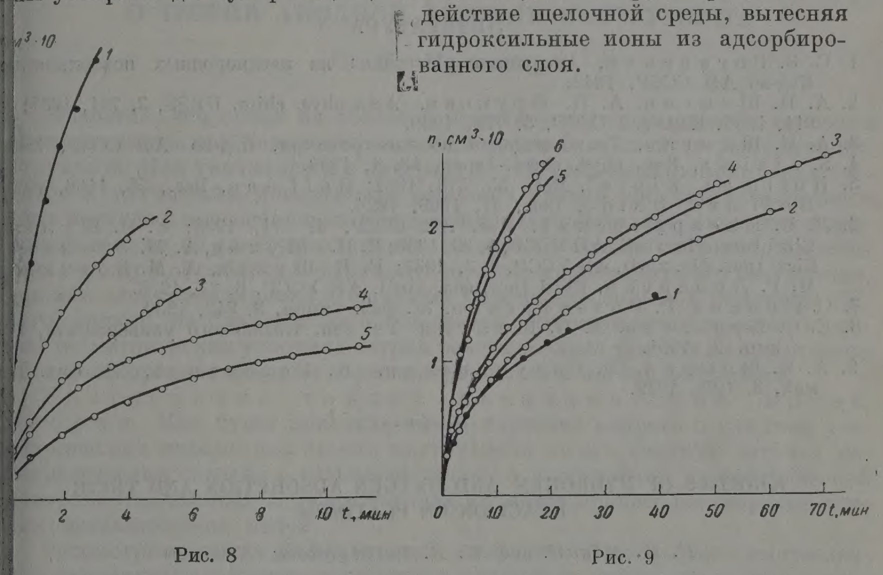


Рис. 8 Рис. 9

...с. 8. Кривые реакции между адсорбированным кислородом и молекулярным водо...дом на платине в присутствии ртути: *1*—0%; *2*—0,06%; *3*—0,6%; *4*—1,2% и *5*—6% покрытия поверхности платины ртутью

...с. 9. Кривые реакции между адсорбированным кислородом и молекулярным во...родом на платине в присутствии KCN: *1*—0; *2*—$1{,}45\cdot10^{-6}$ *моль/л*; *3*—$2{,}46\cdot10^{-6}$ *моль/л*; *4*—$7{,}68\cdot10^{-6}$ *моль/л*; *5*—$2{,}77\cdot10^{-5}$ *моль/л* и *6*—$4{,}68\cdot10^{-5}$ *моль/л* KCN

Для реакции между адсорбированным кислородом и молекулярным ...одородом возможен механизм без поверхностного перераспределения кис...рода.

Выводы

1. Изучена кинетика адсорбции водорода и кислорода и их взаимодей...твия в слое на платине в присутствии мышьяка, ртути и циан-ионов.

2. Установлен нулевой порядок для адсорбции водорода на неотравлен...ой платине. Высказано предположение относительно механизма адсорб...ии водорода в присутствии мышьяка, ртути и циан-ионов.

3. Адсорбция кислорода на неотравленной платине и в присутствии ...ышьяка, ртути и циан-ионов удовлетворительно описывается уравнением ...енхема — Барта. Интенсивность воздействия добавок убывает в ряду ...N′ > Hg > As.

4. Изучена реакция между адсорбированным водородом и молекуляр...ым кислородом. Высказано предположение, что скорость реакции опре...еляется числом соударений молекул кислорода с поверхностью адсор...ента, насыщенной водородом при наличии поверхностного перераспреде...ения водорода.

5. Изучена реакция между адсорбированным кислородом и молекуляр...ым водородом. Высказано предположение об аналогичном механизме

реакции, но уже без поверхностного перераспределения кислорода. Пок зано, что мышьяк и ртуть замедляют реакцию, а циан-ионы увеличива ее скорость. В присутствии всех трех добавок реакция подчиняется перв му порядку.

Кишиневский государственный университет

Поступила 6.IX.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностя Изд-во АН СССР, 1943.
2. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 3, 791, 1935; 911, 1936, Изв. АН СССР, 5, 773, 1936.
3. А. И. Шлыгин, Тр. Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 195
4. S. Jizima, Rev. phys. chem.-Japan, 13, 1, 1939.
5. Hoffman, Zipfel, Ber., 55, 573, 1922; Hoffman, Ber., 56, 1166, 192 Hoffman, Dolde, Ber., 57, 1969, 1924.
6. Л. В. Писаржевский, Изв. АН СССР, 4, 571, 1933; Е. И. Шуль Вісті Інст. фіз. хімії, АН УССР, 5, 29, 1936; Е. И. Шульц, А. М. Зоткин Вісті Інст. фіз. хімії, АН УССР, 7, 3, 1937; Е. И. Шульц, А. М. Зоткин М. Г. Леперсон, Вісті Інст. фіз. хімії, АН УССР, 8, 23, 1938.
7. С. Левина, Р. Розентретер, Ж. физ. химии, 3, 942, 1939.
8. Е. С. Кузелева. А. И. Шлыгин, Уч. зап. Казахского университета, 1 вып. 2, 1951.
9. А. И. Шлыгин, М. Разумовская, К. Розенталь, Ж. физ. х мии, 3, 1079, 1939.

KINETICS OF HYDROGEN AND OXYGEN ADSORPTION AND THEIR REACTION ON PLATINUM

P. K. Migal' and ***V. A. Tsiplyakova*** *(Kishinev)*

Summary

The adsorption of hydrogen and oxygen and their interaction in the surface layer i the presence of arsenic, mercury and of cyanide ions have been investigated.

The rate of adsorption of hydrogen on non-poisoned platinum has been found to b of zero order. Assumptions have been made as to the mechanism of adsorption of hydroge in the presence of arsenic and mercury and of cyanide ions.

The rate of adsorption of hydrogen both on non-poisoned platinum and in the presen of arsenic and mercury and of cyanide ions is satisfactorily described by the Benham—Ba equation. The effect of these ions diminishes in intensity in the order CN′>Hg>A

A study has been made of the kinetics of reaction between adsorbed hydrogen an molecular oxygen. It has been suggested that the reaction takes place according to th «impact» mechanism with redistribution of hydrogen on the surface. The specific influen of arsenic, mercury and cyanide on the rate of reaction has been established.

The reaction between adsorbed oxygen and molecular hydrogen has been investiga ted.The reaction has been assumed to take place according to the «impact» mechanis without surface redistribution of oxygen. Arsenic and hydrogen have been shown to r tard the reaction, whereas cyanide ions accelerate it. In the presence of all three additio the reaction obeys first order kinetics.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

О ТЕОРИИ АНОДНОЙ ЗАТОЧКИ ИНСТРУМЕНТА

С. И. Кричмар

Известно, что одной из областей практического применения процесса лектрохимической полировки является улучшение свойств режущего интрумента. Как указывается в литературе [1], роль электрополировки своцится к улучшению поверхности режущих граней, снятию усталостного лоя металла и повышению антикоррозионных свойств. На основании имеюдихся данных об электрополировке, на первый взгляд, следовало бы ожицать, что при обработке инструмента должно происходить его затупление, ак как электрополировка сглаживает неровности большой кривизны [2]. его, однако, на практике не наблюдается. Причина этого кроется в осоых геометрических условиях острия режущего инструмента во время анодого растворения, которые и рассматриваются в настоящей работе.

Растворение тонких металлических нитей, еория. Как будет показано ниже, изучение вопроса о влиянии геоетрических параметров лезвия инструмента на его анодную заточку неосредственно связано с решением задачи о растворении цилиндрической оверхности, частным случаем которой является процесс растворения тонких металлических нитей.

Рассмотрим случаи диффузионной кинетики. В отсутствие вынужденой конвекции конвективные члены в уравнении диффузии можно в пером приближении опустить. Таким образом, для вертикального цилиндриеского бесконечно большого анода будем иметь

$$D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right)=0, \tag{1}$$

е D — эффективный коэффициент диффузии продуктов анодной реакции — их концентрация, r — радиус-вектор. Так как член $\partial^2 c/\partial x^2$ мал по равнению с остальными членами. Граничными условиями нашей задачи удут

$$c=c_0 \text{ при } r=r_0,\ c=0 \text{ при } r=r_0+\delta, \tag{2}$$

е c_0 — концентрация продуктов реакции у поверхности цилиндра радиуса , δ — эффективная толщина слоя электролита, в котором происходит новное изменение концентрации. Мы предположим в первом приближении, о δ не зависит от координаты x, направленной вдоль образующей. ерепишем (1) так

$$d\left[\ln\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)\right]=-d\ln r. \tag{3}$$

нтегрируя, получим

$$\frac{\partial c}{\partial r}=\frac{a}{r}. \tag{4}$$

нтегрируя повторно, с учетом граничных условий, получим

$$c=c_0\frac{\ln\frac{r}{r_0+\delta}}{\ln\frac{r_0}{r_0+\delta}}. \tag{5}$$

Откуда имеем

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=r_0} = -D_{r_0}\frac{c_0}{\ln\frac{r_0}{r_0+\delta}}; \quad i = \frac{nFDc_0}{r_0\ln\left(1+\frac{\delta}{r_0}\right)}, \tag{6}$$

где i — ток к аноду, n — валентность уходящих ионов. Так как величина $\ln\frac{r_0}{r_0+\delta}$ отрицательна, а поток j здесь и в дальнейшем будем считать положительным, в (6) значение $\left(\frac{\partial c}{\partial r_0}\right)_{r=r_0}$ подставлено с минусом. Скорость растворения цилиндрической бесконечной нити будет

$$-\frac{dr_0}{dt} = \frac{DMc_0}{\rho}\cdot\frac{1}{r_0\ln\left(1+\frac{\delta}{r_0}\right)}, \tag{7}$$

где ρ — плотность, M — молекулярный вес металла.

Для тонких нитей $\delta/r \gg 1$, и

$$-\frac{dr_0}{dt} \approx \frac{MDc_0}{\rho}\frac{1}{r_0\ln\frac{\delta}{r_0}}.$$

Время полного растворения нити будет

$$t = -\frac{\rho}{MDc_0}\int_{r_0}^{0} r_0\ln\frac{\delta}{r_0}\,dr_0 = \Bigg|_0^{r_0}\frac{\rho r_0^2}{DMc_0}\left[\frac{\ln\frac{r_0}{\delta}}{2} - \frac{1}{4}\right] \approx \frac{\rho r_0^2}{2MDc_0}\ln\frac{\delta}{r_0}. \tag{8}$$

При опытной проверке (8) возникает затруднение в определении Dc_0. Для того чтобы исключить в (8) произведение Dc_0, воспользуемся соотношением для предельного тока на плоский электрод ($i_п$):

$$i_п = nFD\frac{c_0}{\delta_п}. \tag{9}$$

Находим

$$Dc_0 = i_п\delta_п/nF, \tag{10}$$

где $\delta_п$ — эффективная толщина диффузионного слоя на плоский электрод. Подставляя в (8), получим

$$t \approx \frac{nF\rho r_0^2}{2Mi_п\delta_п}\ln\frac{\delta_п}{r_0}, \tag{11}$$

так как, с одной стороны, опыт показывает, что $\delta_п$ мало отличается от δ, с другой— благодаря тому, что замена производится под знаком логарифма.

При сравнении времени или скоростей растворения двух нитей видно, что более тонкие нити растворяются быстрее. Отдельные, более тонкие участки реальной нити будут растворяться с возрастающей скоростью.

Таким образом, наличие даже очень небольших отклонений в радиусах кривизны отдельных участков реальной нити приводит в процессе растворения к сильному искажению профиля нити, вплоть до разрывов ее в отдельных местах.

Из изложенного следует неприменимость процесса электрохимической полировки для получения сверхтонких нитей из более толстых (т. е. для доводки последних до нужных размеров, как это имеет место в инструментальной практике).

Экспериментальная проверка. Опытная проверка была проведена на медной проволоке диаметром 0,08 *мм*. Электролитом служила 10 *М* ортофосфорная кислота. Схема установки, на которой проводились опыты, представлена на рис. 1. Наблюдения за растворяющейся нитью проводились при помощи горизонтально расположенной трубы м

кроскопа. Измерения велись при помощи окулярного микрометра, калиброванного предварительно по объектмикрометру.

На рис. 2 представлена картина растворения медной нити ∅ = 0,08 *мм* в 10 *М* H_3PO_4 при потенциале 1,30 по отношению к насыщенному каломельному электроду.

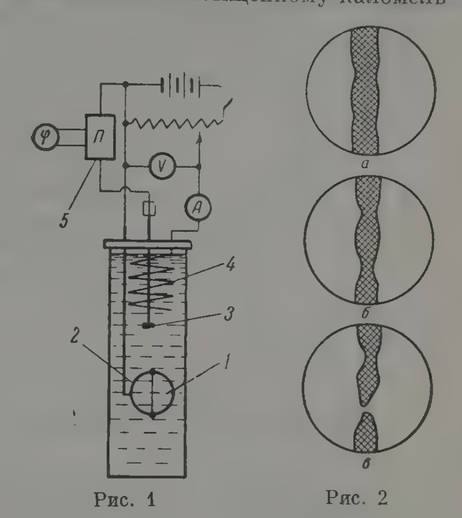


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Схема установки для изучения растворения тонких нитей. *1* — медная нить диаметром 0,08 *мм*; *2* — изолированный бакалитовым лаком токоподводящий проводник; *3* — каломельный электрод; *4* — спиральный проволочный медный катод; *5* — электронный потенциометр ЛЛПУ-1

Рис. 2. Картина растворения тонкой нити, наблюдаемая в микроскоп: *а* — начальный момент, *б* — промежуточная стадия, *в* — момент разрыва нити

Наблюдения показывают, что как видно из приведенного рисунка, растворение тонких нитей имеет характер, согласующийся с теоретическими соображениями.

Одновременно с наблюдениями за растворением нитей проведено измерение толщины диффузионного слоя. В описанных условиях толщина эффективного диффузионного слоя оказалась равной $6 \cdot 10^{-3}$ *см* и примерно одинаковой во всех точках электрода. Это несколько меньше, чем для плоского электрода в тех же условиях (для плоского электрода имеем $9 \cdot 10^{-3}$ *см* [3]).

Таблица 1

Диаметр нити, *см*	Время растворения, сек.	
	опыт	расчет
0,0010	110	120
0,0025	430	455
0,0030	560	550
0,0015	200	189
0,0008	75	85
0,0060	1500	820

В табл. 1 сопоставлены рассчитанные, по уравнению (10), и экспериментальные данные времени полного растворения участков нити различных диаметров. Измерения проводились следующим образом.

Нить из электролитической меди диаметром 0,08 *мм* анодно растворяли до тех пор, пока наиболее толстые ее участки не достигали диаметра 0,04—0,06 *мм*. Благодаря некоторому различию в первоначальных диаметрах отдельных участков, к этому моменту времени ее радиус колеблется от 0,005 до 0,03 *мм*. Начиная с этого момента, велись наблюдения за растворением выбранного участка до момента разрыва нити.

Как видно из приводимых данных, полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с рассмотренными выше теоретическими представлениями.

Растворение острия. Теория. Рассмотрим случай растворения острия ножа, профиль которого представлен на рис. 3. Здесь — угол заострения, r_0 — радиус заострения инструмента. При этом принято считать r_0 постоянным [4]. В действительности же радиус заострения острия меняется от точки к точке, обращаясь в бесконечность в области сопряжения с гранями и принимая минимальное значение в вершине ост-

рия. Таким образом, r_0 фактически является усредненным эффективным радиусом. Так как в рассматриваемых случаях нет необходимости в большой точности, в дальнейших расчетах мы будем оперировать с эффективным радиусом закругления, считая его постоянным вплоть до точек сопряжения с гранями. Обозначим через v_1 скорость растворения граней, через v_2 — скорость растворения острия. Как видно из рис. 2, профиль при растворении не будет изменяться, если v_{1x} (горизонтальная составляющая скоро-

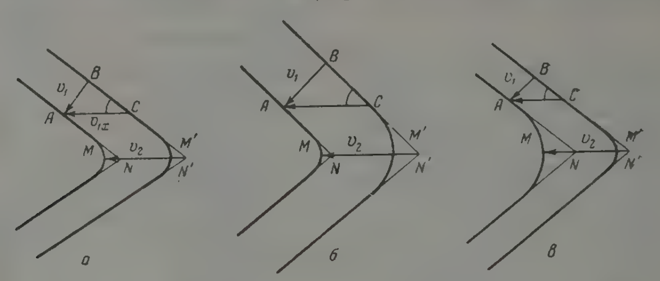


Рис. 3. Схема растворения острия: *а* — при постоянном радиусе закругления, *б* — при уменьшающемся, *в* — при увеличивающемся

сти v_1) будет равна v_2. Действительно, имеем: $v_{1x} = AC = NN'$, но так как перемещение по оси x произошло без изменения профиля, то $NN' = MM' = v_2$, или

$$v_{1x} = v_2. \quad (12)$$

Из треугольника ABC имеем

$$v_2 \sin\frac{\alpha}{2} = v_{1x}. \quad (13)$$

Из рис. 2*б* и 2*в* видно, что если $v_2 \sin\frac{\alpha}{2} \neq v_1$, то в процессе растворения происходит изменение величины эффективного радиуса, так как только в этом случае отрезки $NN' \neq MM'$.

Для случая чисто диффузионной кинетики имеем

$$v_1 = \frac{M}{\rho} f_1 = \frac{MDc_0}{\rho\delta}, \quad (14)$$

а для v_2 из (6)

$$v_2 = \frac{M}{\rho} f_2 = \frac{MDc_0}{\rho} \cdot \frac{1}{r_0 \ln\left(1 + \frac{\delta}{r_0}\right)}. \quad (15)$$

Подставляя (14) и (15) в (13), получим

$$\sin\frac{\alpha}{2} = \frac{r_0}{\delta} \ln\left(1 + \frac{\delta}{r_0}\right), \quad (16)$$

здесь r_0 — радиус заострения при растворении с неизменяющимся профилем острия.

Покажем далее, что (16) является уравнением для стационарного процесса. Предположим, что $r > r_0$ (рис. 2*б*), в этом случае $v_1 > v_2 \sin\frac{\alpha}{2}$. Следовательно, в процессе растворения, так как скорость растворения граней больше, чем острия, эффективный радиус заострения его будет уменьшаться, пока не достигнет r_0.

Если $r < r_0$ (рис. 2, *в*) $v_1 < v_2 \sin\frac{\alpha}{2}$ скорость растворения острия больше, чем граней, и радиус будет увеличиваться, пока не достигнет r_0. Таким о

разом система обязательно приходит к состоянию, характеризующемуся определенной величиной предельного эффективного радиуса закругления r_0. Как будет показано ниже, это состояние наступает практически довольно быстро, от десятка секунд до нескольких десятков минут, в зависимости от размеров первоначального радиуса закругления.

Из изложенного ясно, что при электрополировке в зависимости от толщины диффузионного слоя и угла заострения инструмента острие приобретает определенный радиус закругления. В некоторых случаях он может оказаться меньшим, чем это достигается механической заточкой. Тогда электрохимическая полировка может быть эффективно использована для дальнейшей заточки инструмента.

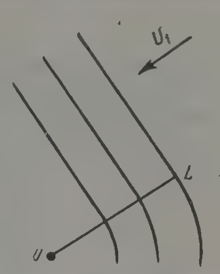


Рис. 4. Схема изменения радиуса закругления по мере растворения

Оценим время достижения стационарного состояния, характеризующегося, как показано выше, предельным эффективным радиусом закругления r_0. Рассмотрим случай $r > r_0$.

Закрепив начало координат в точке O (рис. 4), видим, что если, как это мы приняли, считать радиус закругления только функцией времени, то точка сопряжения всегда будет находиться на нормали $OL = r$, проведенной из точки O. Отсюда следует, что

$$v_1 - v_2 \sin\frac{\alpha}{2} = \frac{dr}{dt}$$

или с учетом (14) и (15)

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{MDc_0}{\rho}\left[\frac{1}{\delta} - \frac{\sin\frac{\alpha}{2}}{r_0 \ln\left(1 + \frac{\delta}{r_0}\right)}\right], \tag{17}$$

имеем

$$t = -\frac{\rho}{MDc_0}\int\limits_r^{r_0} \frac{dr}{\dfrac{\sin\frac{\alpha}{2}}{r\ln\left(1+\frac{\delta}{r_0}\right)} - 1}. \tag{18}$$

Интегрирование (18) в общем случае затруднительно, поэтому мы ограничимся рассмотрением случая, когда отношение δ/r лежит в пределах $0 \leqslant \delta/r < 10$. Разложим $\ln\left(1 + \frac{\delta}{r}\right)$ в следующий ряд:

$$\ln x = 2\left[\frac{x-1}{x+1} + \frac{1}{3}\left(\frac{x-1}{x+1}\right)^3 + \ldots\right]. \tag{19}$$

Полагая в (18) $x = 1 + \delta/r$ и применив разложение (19), ограничиваясь первым членом ряда, получим

$$t = -\frac{\rho\delta}{MDc_0}\int\limits_r^{r_0}\frac{r\,dr}{r\left(1 - \sin\frac{\alpha}{2}\right) - \dfrac{\delta\sin\frac{\alpha}{2}}{2}} =$$

$$= -\frac{\rho\delta}{\left(1-\sin\frac{\alpha}{2}\right)^2 MDc_0}\Bigg|_r^{r_0}\left\{\left[r\left(1-\sin\frac{\alpha}{2}\right) - \frac{\delta\sin\frac{\alpha}{2}}{2}\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{\delta\sin\frac{\alpha}{2}}{2}\ln r\left(1 - \sin\frac{\alpha}{2}\right) - \frac{\delta}{r}\sin\frac{\alpha}{2}\right\}. \tag{20}$$

Применив к (16) разложение (19), находим

$$r_0 \approx \frac{\delta \sin\frac{\alpha}{2}}{2\left(1-\sin\frac{\alpha}{2}\right)}. \qquad (21)$$

После подстановки значения r_0 в значение для верхнего предела в (21) находим, что достижение r_0 теоретически возможно лишь при бесконечно большом времени растворения. Для того чтобы обойти это затруднение, найдем время, за которое радиус достигнет величины, на 1% отличающейся от r_0, т. е. $r = 1{,}01\, r_0$. С учетом (21) получим

$$t' \approx \frac{\rho\delta}{MDc_0}\left(\frac{r}{1-\sin\frac{\alpha}{2}} - r_0 \ln\left(\frac{r}{r_0}-1\right) - 4{,}6\, r_0\right) \ldots$$

При $r \gg r_0$

$$t' \approx \frac{\rho\delta_{\text{п}}\, r}{MDc_0}\,\frac{1}{1-\sin\frac{\alpha}{2}}. \qquad (22)$$

Последнее равенство может быть использовано в большинстве практических случаев для оценки порядка времени достижения предельного радиуса заострения.

Рассмотрим случай заострения иглы. В известном приближении острие иглы может быть рассмотрено как конус с углом при вершине. Если этот угол достаточно мал, что имеет место в ряде практических случаев, то уравнение диффузии к поверхности иглы будет иметь вид (1), так как изменением концентрации с координатой, направленной вдоль образующей, можно еще пренебречь по сравнению с ее изменением вдоль координаты r. Диффузионный поток у острия будет, следовательно, описываться уравнением (6). В вершине выступа диффузионный поток может рассматриваться в известном приближении, как для случая диффузии к сферической поверхности малого радиуса:

$$f_{\text{п}} = Dc_0 / r_0. \qquad (23)$$

Используя те же рассуждения, что и для лезвия ножа, с учетом (6) для случая растворения с неизменяющимся профилем, получим

$$\frac{\sin\frac{\alpha}{2}}{r_0} = \frac{1}{r_0 \ln\left(1+\frac{\delta}{r_0}\right)}. \qquad (24)$$

Решая относительно r_0, будем иметь

$$r_0 \approx \delta e^{-1/\sin\frac{\alpha}{2}} \approx \delta \exp -\frac{2}{\alpha}, \qquad (25)$$

так как $\delta/r_0 \gg 1$, а α мал.

Мы видим, что эффект заострения для иглы должен быть весьма значителен. Так, из (25) следует, что при $\alpha/2 \approx 0{,}1$, $\delta \approx 10^{-2}$ *см*, для r_0 получим

$$r_0 \approx 10^{-2}\, e^{-1/0,1} \approx 10^{-6} \text{ см}.$$

Экспериментальная проверка. Экспериментальная проверка (10) и (22) проведена на образцах из инструментальной стали 5-У и электролитической меди. В первом случае электролитом служил раствор состава: 82% ортофосфорной кислоты (уд. в. 1,6), 12% серной кис-

лоты (уд. в. 1,8), 6% хромового ангидрида [5]. Температуры ванны 80—85° С. Напряжение на зажимах ванны 4,5—5,0 V. Во втором случае электролитом служила 10 *M* H_3PO_4, температура ванны 20° С, напряжение на ее зажимах 1,5 V. Исследованные образцы в обоих случаях представляли трехгранные призмы.

В табл. 2 представлены экспериментальные и расчетные данные для величин предельного эффективного радиуса заострения в зависимости от величины угла заострения. Так как экспериментальное определение размеров диффузионного слоя для случая стали затруднительно, эта величина была рассчитана по уравнению (16) при подстановке в него r_0 и $\sin\frac{\alpha}{2}$, полученных в одном из опытов. Ее величина оказалась равной 14 μ. В дальнейшем эта величина использована для нахождения остальных данных. Для меди δ известна. В 10 *M* H_3PO_4 для плоского электрода она равна $9 \cdot 10^{-3}$ *см* [3]. Так как выражение (16) трансцендентно, то для нахождения r_0 по данному $\sin\frac{\alpha}{2}$ удобно пользоваться приведенной на рис. 5 зависимостью $\sin\frac{\alpha}{2}$ от $\frac{r_0}{\delta}\ln\left(1+\frac{\delta}{r_0}\right)$.

Таблица 2

$\sin\frac{\alpha}{2}$	r_0, μ	
	опыт	расчет
Сталь у-5		
0,04	0,40	0,32
0,174	0,77	0,82
0,28	1,2	1,75
0,5	5,0	5,0
0,61	12,5	11,0
0,70	19,0	16,5
Медь		
0,26	13	15,8
0,50	55	45,0
0,71	130	110

В табл. 3 сопоставлены экспериментальные и расчетные данные по времени достижения предельного радиуса заострения. Расчет проводился по приближенной формуле (22). Согласие экспериментальных и расчетных данных (см. таблицу), удовлетворительное.

Таблица 3

Начальный радиус, μ	$\sin\frac{\alpha}{2}$	Время достижения постоянного радиуса, секунды	
		опыт	расчет
Сталь У-5			
0,77	0,174	30—20	20
5,0	0,50	200—300	200
Медь			
50	0,26	2400	2000
20 *	0,71	4000	3500

* В процессе растворения радиус возрастал о 130 μ.

Рис. 5. Кривая зависимости *z* от $\ln(1+z)/z$, $\left(z=\frac{\delta}{r}\right)$

Как видно из приведенных данных, в связи с определенными геометрическими условиями, в которых находится острие режущего инструмента, условия диффузии продуктов растворения таковы, что при определенных соотношениях параметров (угла заострения, начального радиуса заострения, размеров диффузионного слоя, концентрации и др.) благодаря электрохимической полировке можно достигнуть эффекта заострения лезвия инструмента. Полученный опытный материал удовлетворительно подтверждает изложенные выше теоретические представления.

Выводы

1. Рассмотрены вопросы анодного растворения тонких металлически нитей, острия ножа и иглы.

2. Получены соотношения между углом заострения и предельным радиусом закругления, достижимого в условиях электрополировки.

3. Проведена экспериментальная проверка некоторых из найденных зависимостей.

4. Показано, что в связи с определенными геометрическими условиями в которых находится острие, условия диффузии продуктов реакции таковы, что в некоторых случаях благодаря электрохимической полировке происходит его дальнейшее заострение.

Азотно-туковый завод
Днепродзержинск

Поступила
12.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Богорад, С. Я. Грилихес, Р. С. Арсон, Электрохимическая полировка сталей, Ленгиз, 1951; Л. Я. Попилов. Электрохимическая полировка металлов, Машгиз, 1947; В. А. Ильин, Мед. пром-сть СССР, № 1, 1950
2. В. И. Лайнер, Электрохимическая полировка и травление металлов, Машгиз, 1947; С. И. Кричмар, Ж. физ. химии, **31**, 1954, 1957; Докл. АН СССР **100**, 481, 1955; **101**, 297, 1955.
3. С. И. Кричмар, В. П. Галушко, Ж. физ. химии, **31**, 1762, 1957.
4. Справочник машиностроителя, т. 5, Машгиз, 1956.
5. К. П. Баташев, Тр. Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953 стр. 414.

THEORY OF THE ANODIC SHARPENING OF INSTRUMENTS

S. I. Krichmar *(Dnieprodzerzhinsk)*

Summary

An analysis of anodic dissolution in the electrochemical polishing of thin metalli filaments, knife points and needles has been made. A relation has been established betwee the point angle and the limiting radius of curvature attainable under the conditions A relation has also been obtained between the time of attaining the limiting radius an the initial size of the radius. Some of the correlations found were subjected to experimen tal verification. It has been shown that in connection with the definite geometrical cond tions under which the needle and knife points are found diffusion of the reaction product takes place in such a manner that for given ratios of the parameters (point angle, initia radius of curvature, dimensions of the diffusion layer, concentration etc.) owing to elect rochemical polishing a sharpening effect may be achieved.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 6

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ И ВОСПЛАМЕНЕНИЕ БУТАНА

I. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Н. А. Славинская, С. А. Каменецкая,
С. Я. Пшежецкий, Л. А. Васильев

Процессы ионизации и возбуждения молекул, происходящие при дей- вии ионизирующих излучений, приводят к образованию различных хи- чески активных частиц, которые могут явиться начальными активными нтрами в цепных реакциях, а также влиять на развитие цепи.

В настоящей работе было исследовано влияние быстрых электронов, а кже тихого разряда, на формальную кинетику цепной реакции окисления тана кислородом. Цель работы состояла в выяснении характера тех из- нений, которые вносит излучение в основные закономерности кинетики исления углеводородов.

Измерение скорости реакции производилось по приросту давления времени. Последнее, естественно, является некоторой суммарной ха- ктеристикой реакции, так как некоторые элементарные процессы идут с увеличением, а с уменьшением объема. Кроме того, увеличение объема висит от глубины превращения, которая меняется во времени. Поэтому нные, основанные на измерении прироста давления, дают лишь некото- ю эффективную характеристику скорости реакции. Более точное суж- ние о кинетике может быть получено лишь при определении состава одуктов реакции в зависимости от времени. Эти данные будут изло- ны в следующей статье.

Экспериментальная часть

Методика. Для облучения был применен электронный ускоритель с выве- ным пучком электронов. Напряжение ускоряющего поля составляло около 200 kV. ктронный пучок, проходя через слой воздуха толщиной 2,5 *см*, попадал в реакцион- й сосуд через отверстие, закрытое двойной алюминиевой фольгой, толщиной 25,0 μ. акционный сосуд (объемом 1,4 *л*), был изготовлен из молибденового стекла. После охождения через фольгу энергия электронов равнялась в среднем 170 keV. Поток ктронов в течение опыта поддерживался постоянным и составлял 100 μA. Опреде- ние величины потока электронов, попадающего в сосуд, производилось посредством ерений с графитовым электродом. По этим измерениям величина тока, попадающего еакционный сосуд, равнялась 31 μA. Энергия электронов, поглощаемая газом, тавляла $2{,}4 \cdot 10^{16}$ eV/*см*^{3}*сек.*

Обогрев реакционного сосуда производился в электропечи. Измерения температур оводились двумя подвижными хромель-копелевыми термопарами в разных точках уда. Облучаемая смесь газов состояла из бутана и воздуха при отношении бутана ислороду 1 : 5,2. Бутан содержал 0,2% этана и 0,1% пропана. Газы подвергались стке и осушке. Прирост давления измерялся по изменению сопротивления платино- нити, погруженной в ртуть, уровень которой менялся с давлением. Показания бора регистрировались самописцем.

Опыты с применением тихого разряда проводились в кварцевом сосуде диамет- 84 *мм* и длиной 95 *мм*, по оси которого внутри кварцевой трубки проходила мо- деновая проволока, служившая электродом. Пространство между электродом и квар- ой трубкой было заполнено металлическими опилками. Второй электрод был намо- спиралью на стенку сосуда.

Энергия, поглощенная газом, определялась по величине разрядного тока и по па- ию потенциала в газе, измеряемого зондами. Величина энергии, поглощенной в газе сек., варьировалась от $1{,}4 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{20}$ eV/сек.

Сила разрядного тока измерялась катодным вольтметром МВЛ-2М по падению на- жения на эталонном сопротивлении. Разряд включался автоматическим устрой-

ством сразу после впуска газовой смеси в реакционный сосуд. Обогрев реакционног сосуда производился в электропечи. Температура измерялась хромель-копелевой тер мопарой в кварцевом чехле и поддерживалась постоянной с точностью до 0,5°. Реакци исследовалась в смеси бутана с кислородом (1 : 6,5); смесь готовилась в перепускно сосуде и затем впускалась в откачанный и нагре тый реакционный сосуд.

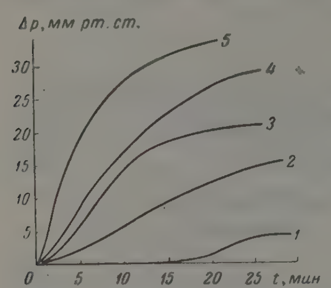


Рис. 1. Кривые $\Delta p - t$ для окисления смеси C_4H_{10} с воздухом при $p_{нач} = 600$ *мм* рт. ст.: *1* — без облучения, 287°; при облучении электронами: *2*—196°, *3*—215° *4*—228°, *5*—254°

Прирост давления измерялся ложечковы стеклянным манометром чувствительность 1 *мм* рт. ст. на 10 *мм* шкалы. Предварительным опытами с кислородом было установлено отсутст вие местных разогревов в зоне разряда.

Экспериментальные дан ные. При облучении электронами да ление в реакционном сосуде варьировалос от 582 до 640 *мм*, температура — от 4 до 254°.

Некоторые типичные зависимости при роста давления от времени при начально давлении 600 *мм* рт. ст. и различно температуре приведены на рис. 1. Пр температурах от 40 до 150° при облуче нии спачала реакция идет с некоторы уменьшением давления. Химически анализ показал, что при этом образуютс главным образом продукты неполного окисления — альдегиды и пер киси. На рис. 2 представлены кривые зависимости прироста давления времени при 315° и начальном давлении 221 *мм* рт. ст. для опытов в тихо

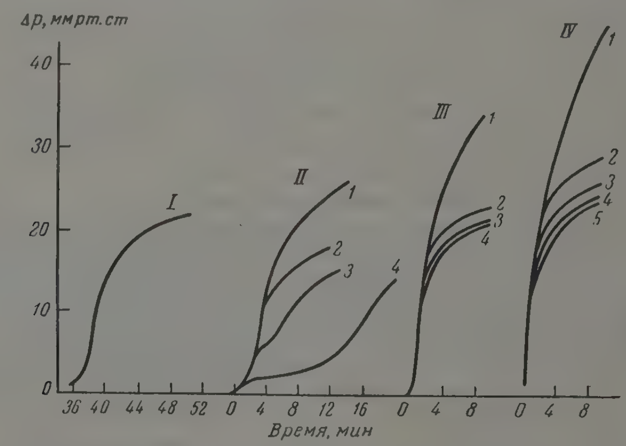


Рис. 2. Кривые $\Delta p - t$ для смеси C_4H_{10} и O_2 при $p_{нач} = 221$ *мм* рт. ст. и 315°С: *I* —без разряда: *II* — разряд при 6 kV, продолжительность: *1* — весь опыт, *2* — 4 мин., *3* — 3 мин., *4* — 1 мин.; *III* — разряд при 10 kV, продолжительность *1* — весь опыт, *2* — 2 мин., *3* — 1 мин., *4* — 30 сек.; *IV* — разряд при 13 kV, продолжительность: *1* — весь опыт, *2* — 3 мин., *3* — 2 мин., *4* — 1 мин., *5* — 30 сек.

разряде для различной мощности и продолжительности разряда. Анал гичные зависимости были получены при других температурах (от 2 до 320°) и давлении 300 *мм* рт. ст.

Как видно на рис. 1 и 2, действие излучения вызывает увеличен скорости реакции. В обоих случаях значительно уменьшается или совс исчезает период индукции. Такое действие излучения на цепную реакц

было ранее наблюдено Н. М. Эмануэлем [1] при окислении жидких углеводородов в кислоты под действием γ-излучения.

Как видно на рис. 2, уменьшение периода индукции зависит от мощности и времени действия облучения. После выключения разряда реакция замедляется, но идет с большей скоростью, чем в отсутствие разряда. Таким образом, имеется последействие облучения, что также было установлено в работе [1].

На рис. 3 приведена зависимость логарифма скорости реакции от температуры для одинаковой глубины превращения, для опытов без облучения, в разряде и под действием быстрых электронов. Как видно из рисунка, в исследованном интервале температур удовлетворительно выполняется зависимость Аррениуса. Это позволяет оценить величину эффективной энергии активации окислительной реакции при различных условиях облучения и в зависимости от поглощенной энергии.

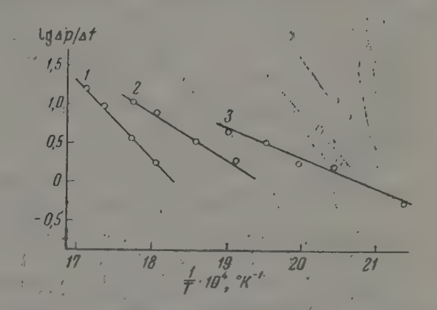


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости реакции от температуры: *1* — без облучения; *2* — под действием разряда; *3* — под действием быстрых электронов

Энергия активации термической реакции окисления бутана, определенная в различных реакционных сосудах, равняется 43 ± 1 и 46 ± 1 *ккал/моль*. Эти величины согласуются со значением 44 ± 1 *ккал/моль*, полученным нами ранее из измерения критических условий воспламенения бутана с кислородом [2]. Под действием облучения быстрыми электронами эффективная энергия активации уменьшается до 15 *ккал/моль*.

На рис. 5 (см. ниже) приведена зависимость эффективной энергии активации от поглощенной газом энергии.

Обсуждение результатов

Характер зависимости эффективной энергии активации от интенсивности показывает возможность дальнейшего уменьшения этой величины с увеличением интенсивности облучения. По-видимому, пока реакция будет оставаться цепной, эта величина может изменяться до величины энергии активации элементарной реакции, лимитирующей развитие реакционной цепи.

Причина изменения эффективной энергии активации с увеличением интенсивности, очевидно, состоит в том, что при действии излучения образование активных центров цепной реакции идет без энергии активации в процессе

$$M \rightsquigarrow \dot{R}_1 + \dot{R}_2.$$

Параллельно протекает процесс обычного инициирования

$$RH + O_2 \rightarrow \dot{R} + H\dot{O}_2,$$

требующий энергии активации порядка 40—50 *ккал*. Соотношение между этими двумя процессами с увеличением интенсивности излучения изменяется в пользу первого, что и приводит к наблюдаемому уменьшению эффективной энергии активации.

Как известно, окисление углеводородов является разветвленной цепной реакцией с вырожденным разветвлением цепи.

Согласно теории Н. Н. Семенова, кинетика этих реакций подчиняется закону:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{n_0 \nu}{\delta \nu - 1}(e^{\varphi t} - 1), \qquad (1)$$

где n_0 — скорость образования начальных активных центров; ν — длина цепи; δ — вероятность разветвления; $\varphi = \delta v_1 - v_2$, где v_1 — частота актов продолжения реакционной цепи, v_2 — частота актов обрыва цепи.

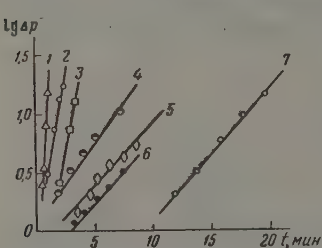


Рис. 4. Зависимость $\lg \Delta p - t$; без облучения: 1 — 302°; 2 — 290°, $p_{нач} = 300$ мм рт. ст. Разряд $I = 1{,}1 \cdot 10^{16}$ eV/см³·сек; 3 — 300°; 4 — 280°, $p_{нач} = 300$ мм рт. ст. Облучение быстрыми электронами. $I = 2 \cdot 10^{16}$ eV/см³·сек; 5 — 215°; 6 — 181°; 7 — 196°; $p_{нач} = 600$ мм рт. ст.

Приближенно, при достаточно больших φt уравнению (1) соответствует зависимость:

$$\Delta p \approx N e^{\varphi t}, \qquad (2)$$

где

$$N = \frac{n_0 v_1}{\varphi^2}.$$

Выполняемость зависимости (2) для опытов без облучения и с облучением иллюстрируется рис. 4.

Как видно из графика, во всех случаях удовлетворительно выполняется линейная зависимость между логарифмом прироста давления и временем, требуемая уравнением (2). Это показывает, что общие кинетические закономерности цепной реакции при тех интенсивностях излучения, которые применялись, сохраняются. Это, однако, не означает, что при увеличении интенсивности закон (2) будет всегда выполняться, так как при очень большом числе начальных активных центров, образующихся за счет действия излучения на молекулы, длина цепи будет уменьшаться, и в пределе реакция вообще перестанет быть цепной.

Проанализируем при помощи уравнения (2), как излучение влияет на основные параметры цепной реакции.

Таблица 1

Условия опыта	Поглощенная энергия, eV/см³·сек	T, °C	Период индукции τ, сек.	φ, сек.⁻¹	n_0, см⁻³·сек⁻¹	$E_{эфф}$, ккал/моль
Термическое окисление		270	2520	$3 \cdot 10^{-3}$	$3{,}7 \cdot 10^{4}$	
		280	600	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{6}$	
		290	120	$8 \cdot 10^{-3}$	$5{,}7 \cdot 10^{7}$	46
		302	0	$17 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{9}$	
		310	0	$32 \cdot 10^{-3}$	$3{,}7 \cdot 10^{9}$	
Тихий электрический разряд	$1 \cdot 10^{16}$	265	120	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}74 \cdot 10^{9}$	
		270	90	$2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}81 \cdot 10^{9}$	27
		280	60	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	$2{,}16 \cdot 10^{9}$	
		290	0	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	$9{,}25 \cdot 10^{9}$	
		300	0	$4 \cdot 10^{-2}$	$3{,}58 \cdot 10^{9}$	
Облучение быстрыми электронами	$2{,}4 \cdot 10^{16}$	145	0	$3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{7}$	
		181	0	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$	$3{,}3 \cdot 10^{8}$	
		196	0	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}36 \cdot 10^{8}$	
		215	0	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}86 \cdot 10^{8}$	15
		228	0	$6 \cdot 10^{-3}$	$6{,}7 \cdot 10^{8}$	
		240	0	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$6{,}74 \cdot 10^{8}$	
		254	0	$1{,}15 \cdot 10^{-2}$	$2{,}81 \cdot 10^{9}$	

В табл. 1 приведены значения n_0 и φ, рассчитанные по уравнению (2), а также величины периодов индукции и эффективной энергии активации для различных условий. При расчете принималось, что v_1 относится

реакции продолжения цепи:

$$R\dot{O}_2 + RH \rightarrow ROOH + \dot{R}.$$

По данным, приводимым Н. Н. Семеновым [3], энергия активации этой реакции составляет 7—10 *ккал*, а стерический фактор равен 0,1. Полагая $E = 8$ *ккал*, имеем

$$v_1 = 10^{-11} e^{-8000/RT} [RH].$$

При расчете v_1 принималась начальная концентрация бутана. Рассчитанные по опытным данным зависимости n_0 и φ от интенсивности излучения приведены на рис. 5.

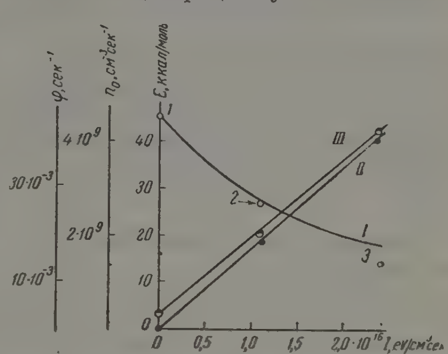


Рис. 5. Зависимость I — энергии активации E; точки: 1 — без облучения, 2 — разряд $I = 1{,}1 \cdot 10^{16}$ eV/*см*$^3 \cdot$*сек*; 3 — облучение быстрыми электронами. $I = 2{,}4 \cdot 10^{16}$ eV/*см*$^3 \cdot$*сек*.; II — n_0 и III — φ от поглощенной энергии излучения

Как видно из рисунка, n_0 примерно линейно зависит от интенсивности излучения. Рост числа начальных активных центров при увеличении интенсивности может происходить как при непосредственном образовании радикалов углеводорода и атомов кислорода в результате ионизации и возбуждения этих молекул при электронном ударе, так и за счет последующей реакции

$$RH + \dot{\dot{O}} \rightarrow \dot{R} + \dot{O}H.$$

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, с повышением температуры отношение числа активных центров в реакции с облучением к числу активных центров в реакции без облучения уменьшается, что связано с увеличением удельного веса термической генерации активных центров с ростом температуры.

Фактор, характеризующий разветвленность цепи φ, также растет пропорционально интенсивности облучения.

Так как излучение, по-видимому, не должно заметно сказываться на скорости процессов продолжения и обрыва цепи, то увеличение φ с интенсивностью излучения, может быть, следует отнести за счет возрастания вероятности разветвления. Если считать, что разветвление осуществляется в процессе

$$ROOH \rightarrow R\dot{O} + \dot{O}H,$$

то этот процесс может ускоряться при действии излучения на молекулы гидроперекиси *.

Рассмотрим, соответствует ли изменение величины эффективной энергии активации при излучении уравнению (1). В известных пределах скорость реакции может быть выражена простой зависимостью

$$w = z_{эфф} e^{-E_{эфф}/RT}. \tag{3}$$

Сопоставление уравнений (1) и (3) дает для эффективной энергии активации следующую зависимость:

$$E_{эфф} = E_1 - E_2 - 2{,}3\,RT \lg \frac{n_0 \nu_0}{z_{эфф}} + 2{,}3\,RT \lg (\delta\nu - 1) - 2{,}3\,RT \lg (e^{\varphi t} - 1). \tag{4}$$

* Подробно этот вопрос рассматривается в сообщении II.

Здесь E_1 — энергия активации продолжения цепи — 8000 *кал/мол*; E_2 — энергии активации реакции обрыва цепи, которую можно принят равной нулю; ν_0 — отношение предэкспоненциальных членов частоты ак тов продолжения и обрыва цепи; t — время реакции. При расчете прини малось время достижения постоянной глубины превращения; E и $z_{эф}$ вычислялись из опытных данных. Частота процесса обрыва цепи равн

$$v_2 = \frac{\varepsilon_0 u}{d}, \qquad (5$$

где d — диаметр сосуда, u — скорость частиц. При $\varepsilon d/\lambda \ll 1$ процесс про текает в кинетической области. Оценим этот критерий, принимая для об рыва цепи процесс: $R\dot{O}_2$ + стенка; ε — вероятность захвата активной ча стицы стенкой, согласно работам [3, 4], равна 10^{-5}—10^{-6}; λ — длин свободного пробега активного центра порядка $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ *см*. Получаем дл критерия величину $2 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, обрыв цепей протекает в кине тической области. Величина δ вычислялась из опытных значений φ, приве денных в табл. 1 по соотношению

$$\delta = (\varphi + v_2) / v_1.$$

Вычисленные значения $E_{эфф}$ по уравнению (4) приведены в виде кри вой на рис. 5 и в табл. 2.

Таблица 2

Условия опыта	E_1, *кал/моль*	E_2, *кал/моль*	$2{,}3\, RT \lg \frac{n_0 \nu_0}{z_{эфф}}$, *кал/моль*	$2{,}3 RT \lg (\delta\nu - 1)$, *кал/моль*	$2{,}3\, RT\, (e^{\varphi t} - 1)$, *кал/моль*	$E_{эфф}^{расч}$, *кал/моль*
Термическое окисление	8000	0	37 800	6850	9450	43 200
Тихий электрический разряд	8000	0	23 700	2550	930	28 200
Облучение быстрыми электронами	8000	0	16 000	4150	50	19 900

Из таблицы видно, что значение эффективной энергии активации в о новном определяется величиной третьего члена уравнения (4).

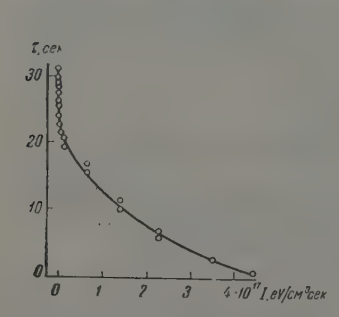


Рис. 6. Зависимость периода индукции воспламенения от поглощенной энергии

Как видно из рисунка, опытные вели чины соответствуют рассчитанной криво Таким образом, зависимость эффективно энергии активации от интенсивности и лучения находится в соответствии с ура нением (1).

Воспламенение бутана кислородом. Увеличение скорос цепной реакции окисления при действи излучения должно приводить к соотве ствующему изменению критических усл вий воспламенения. Воспламенение пр исходит при достижении определенн скорости предпламенной реакции.

Условием воспламенения является р венство:

$$\varphi\tau \approx \text{const}, \qquad ($$

где τ — период индукции воспламенения.

Как видно из приведенных данных, φ приблизительно пропорционал но интенсивности излучения. Следовательно, при воспламенении долж

приближенно выполняться обратная зависимость периода индукции воспламенения от интенсивности излучения. Были проведены опыты по воспламенению смеси бутана с кислородом в нагретом сосуде при 520° С. В этих опытах применялся тихий разряд для создания необходимой для воспламенения плотности энергии в газе. Смесь бутана с кислородом впускалась в откачанный и нагретый реакционный сосуд. Отношение бутана к кислороду равнялось 1 : 6,5. Чтобы предотвратить возможность возникновения искры, разряд включался после впуска смеси в сосуд с запаздыванием порядка 0,5 сек. Для проверки воспроизводимости результатов после опытов с разрядом проводились опыты по воспламенению без разряда. Воспроизводимость результатов была удовлетворительной. Точность определения температуры воспламенения составляла 2—3°С.

В опытах по определению периода индукции давление смеси равнялось 30 *мм* рт. ст. В каждом опыте измерялся разрядный ток и падение напряжения в газе. Результаты измерений приведены на рис. 6.

Как показывают данные, период индукции воспламенения в этих условиях уменьшается примерно с 30 до 1 сек.— в зависимости от величины электрической энергии, поглощенной газом, в примерном соответствии с данными о влиянии излучения на кинетику реакции. При поглощении $\cdot$,4 $\cdot 10^{17}$ eV/*см*$^3 \cdot$*сек* температура воспламенения снижается с 515 до 492°.

Выводы

1. Облучение электронами ускоряет цепную реакцию окисления бутана, уменьшает период индукции и снижает эффективную энергию активации. Величина последней уменьшается с увеличением интенсивности облучения от 45 до 15 *ккал/моль*.

2. Действие облучения на кинетику в основном обусловлено образованием начальных активных центров цепной реакции при ионизации и возбуждении молекул, а также в последующих реакциях атомарного кислорода с углеводородом.

3. Полученные результаты проанализированы на основе теории разветвленных цепных реакций Н. Н. Семенова и находятся в соответствии с этой теорией.

4. Облучение приводит к уменьшению периода индукции воспламенения смеси. Характер зависимости соответствует действию излучения на кинетику окислительной реакции.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
25.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, **111**, 1286, 1956.
2. С. А. Каменецкая, С. Я. Пшежецкий, Н. А. Славинская, Ж. физ. химии, **32**, 2430, 1958.
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 569.
4. Н. В. Фок и А. Б. Налбандян, Статья в сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд-во АН СССР, 1955, стр. 130.

THE EFFECT OF IONIZING RADIATION ON THE KINETICS OF THE OXIDATION AND IGNITION OF BUTANE

I. FORMAL KINETICS

N. A. Slavinskaya, S. A. Kamenetskaya S. Ya. Pshezhetskiĭ and *L. A. Vasil'ev (Moscow)*

Summary

The effect of irradiation by fast electrons and in the silent discharge on the kinetics of the chain oxidation and ignition of butane has been investigated. The irradiation results in a fall of the induction period and in the effective activation energy of the oxidation reaction from 46 to 15 kcal/mole, depending upon the radiation intensity.

Analysis of the data on the basis of Semenov's branching chain theory showed that the radiation effect is due to the electron initiated formation of primary active centers for the chain oxidation reaction.

Corresponding to the acceleration of the oxidation reaction radiation decreases the induction period of ignition as well as the ignition temperature.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

III. ДЕТАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян
и Н. Н. Семенов

Наряду с накоплением большого количества экспериментальных дан-ных, выясняющих феноменологию окисления метана, в литературе уси-ленно обсуждался вопрос о детальном механизме этой реакции. Можн назвать по крайней мере четыре цепные схемы этого процесса, предложен-ные в разное время Н. Н. Семеновым [1], Норришем [2], Льюисом и Эл-бе [3] и нами [4]. Общность этих схем заключается в том, что все они при-нимают развитие цепей через монорадикалы, причем ведущими активным центрами являются метильный $\dot{C}H_3$ и гидроксильный $\dot{O}H$ радикалы, выроженное разветвление осуществляется с участием формальдегида Предложенные схемы отличаются друг от друга некоторыми предполагае-мыми элементарными актами продолжения цепей, лимитирующими ста-диями и элементарным механизмом вырожденного разветвления. До на-стоящего времени не было возможности уточнить каждую из названны схем и объединить их в единый детальный механизм окисления метана, по-скольку большинство констант соответствующих элементарных реакци радикалов с исходными веществами и промежуточными продуктами, н были известны. Имеющийся же экспериментальный материал [5, 6] дава возможность лишь качественно проверить предложенные схемы.

В настоящей работе сделана попытка предложить новую схему меха-низма окисления метана и количественно проверить ее на основании по-следних экспериментальных данных.

Элементарный механизм окисления метан и его обоснования. Реакцию первичного зарождения свободны радикалов из исходных веществ при отсутствии искусственного иницииро-вания можно себе представить таким образом:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow \dot{C}H_3 + H\dot{O}_2 - 55\ ккал \quad (0$$

Этот процесс, естественно, очень медленный.

Реакции развития цепи окисления метана при температурах выше 300– 350° можно представить следующим рядом процессов:

$$\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow CH_3O\dot{O} + q_1; \quad ($$

$$CH_3O\dot{O} \rightarrow CH_2O + \dot{O}H + q_1'; \quad (I$$

$$\dot{O}H + CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + H_2O + 15\ ккал. \quad (I$$

Метильный радикал $\dot{C}H_3$ скорее вступит в реакцию присоединения (I) чем в реакции замещения с метаном и формальдегидом. Действительно реакция (I) протекает, по-видимому, с низкой энергией активации (2– 3 *ккал*) бимолекулярно [7, 8], но и с малым стерическим фактором ($f \approx 10^{-3}$) либо, как утверждает Уолш [9], при тройных соударениях. Скорость это реакции при 350—450° С будет всегда превышать скорость взаимодейст-вия метильного радикала с формальдегидом, требующего энергии актива

ции порядка 6—7 *ккал*, особенно если иметь в виду, что концентрация кислорода в реагирующей системе в десятки раз превышает максимальную концентрацию формальдегида. Очевидно, что реакция замещения метильного радикала с метаном не приводит к появлению в системе новых веществ и активных центров.

Образующийся по реакции (1) перекисный радикал $CH_3O\dot{O}$ скорее изомеризуется ($\varepsilon = 20$ *ккал*) и распадется мономолекулярно [10] по реакции (I′), чем вступит в реакции замещения с метаном и формальдегидом.

Гидроксил может реагировать с метаном по уравнению (II) и формальдегидом

$$\dot{O}H + CH_2O = H_2O + H\dot{C}O, \qquad (II')$$

причем по данным Л. И. Авраменко [11, 12] стерический фактор взаимодействия $\dot{O}H$ с CH_2O в 10^3 раз меньше стерического фактора реакции (II).

Для установления лимитирующей стадии необходимо оценить скорости элементарных реакций (I), (I′) и (II) и концентрации соответствующих радикалов. Расчет показывает [3], что при 700° С и $p_0 = 235$ *мм* рт. ст. в случае стехиометрической смеси концентрация перекисного радикала $CH_3O\dot{O}$ много меньше концентрации метильного и тем более гидроксильного радикалов, а обрыв цепей обусловлен гетерогенной рекомбинацией [14] радикалов $\dot{O}H$.

В схеме необходимо учесть процесс вырожденного разветвления, который, как было количественно показано нами [15], осуществляется с участием формальдегида. Теоретический анализ [13] показывает, что наиболее вероятным элементарным актом вырожденного разветвления является реакция

$$HCHO + O_2 \rightarrow H\dot{O}_2 + H\dot{C}O - Q, \qquad (III)$$

протекающая, по-видимому, в объеме, причем

$$Q = Q_{HCO-H} + Q_{H-O_2} = -32 \text{ ккал}.$$

Поскольку реакция обратная (III) идет, по-видимому, с малым активационным барьером, как реакция рекомбинации двух радикалов, энергия активации процесса (III) должна быть близка к его тепловому эффекту. По мере накопления в системе формальдегида радикалы будут зарождаться преимущественно по реакции (III). Вместе с тем реакция окисления метана, идущая вначале с неизмеримо малой скоростью, начинает сильно автоускоряться. Одновременно начинают играть существенную роль реакции взаимодействия формальдегида с радикалами, ведущими цепь окисления метана. Следовательно, при рассмотрении всего хода окислительного превращения необходимо предложенную схему окисления метана дополнить реакциями радикалов $\dot{O}H$ с альдегидом, а также дальнейшими реакциями радикалов $H\dot{C}O$ и $H\dot{O}_2$, образующихся из формальдегида в процессах вырожденного разветвления (III) и взаимодействия с гидроксилом.

Константа скорости процесса (III), по данным Л. И. Авраменко [11],

$$k_{CH_2O} = 10^{-14} \sqrt{T} e^{-500/RT} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1},$$

однако по новым данным [13] можно считать $\varepsilon = 2$ *ккал* вместо 0,5 *ккал*.

Образовавшийся формильный радикал $H\dot{C}O$ может либо разложиться на атом H и CO по уравнению

$$H\dot{C}O = \dot{H} + CO, \qquad (IV)$$

либо реагировать с кислородом по схеме

$$H\dot{C}O + O_2 \rightarrow CO + H\dot{O}_2. \qquad (IV')$$

В результате (IV) образуется атом водорода, который может либо дать радикал $H\dot{O}_2$

$$H^{\cdot} + O_2 = HO_2^{\cdot} \qquad (IV'')$$

и тогда вместо процессов (IV) и (IV'') можно написать (IV'), либо он всту пит в реакцию замещения с метаном или формальдегидом, давая молекул водорода и соответствующий радикал. Однако многочисленные эксперимен тальные данные свидетельствуют о том, что при 400—500° водород в про дуктах реакции присутствует в очень малых количествах, т. е. крекинго вое направление еще весьма слабо. Об этом говорят и данные А. М. Мар кевича [16] по окислению формальдегида. Взаимодействие $H\dot{C}O$ с формаль дегидом, естественно, не следует учитывать так же, как не нужно прин мать во внимание и взаимодействие $H\dot{C}O$ с метаном на том основании, чт этот процесс эндотермичен на 20—25 *ккал*, в то время как реакция $H\dot{C}$ с O_2 происходит с выделением 20 *ккал*.

Образовавшийся радикал $H\dot{O}_2$ может вступить в реакцию замещени с метаном и формальдегидом:

$$\dot{H}\dot{O}_2 + CH_4 = H_2O_2 + \dot{C}H_3$$

и

$$H\dot{O}_2 + \dot{C}H_2O = H_2O_2 + H\dot{C}O,$$

давая соответствующий радикал и перекись водорода, наличие которо в продуктах окисления формальдегида [16] и метана [6, 17] установлен экспериментально. Следуя Н. Н. Семенову, можно оценить энергию а тивации процессов (V) и (V') по уравнению Поляни — Семенова [10], стерический фактор принять равным 0,1.

Расчетами А. Б. Налбандяна и В. В. Воеводского [14] и совсем неда ними расчетами Н. Н. Семенова [13] было совершенно строго показано, ч гетерогенную гибель радикала $H\dot{O}_2$ не следует учитывать и что обрыв ц пей окисления метана обусловлен рекомбинацией на стенке радикала $\dot{O}$ Таким образом, механизм реакции окисления метана до больших глуби превращения может быть представлен следующим рядом процессов:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow \dot{C}H_3 + H\dot{O}_2$$

$$\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + \dot{O}H$$

$$\dot{O}H + CH_4 \rightarrow H_2O + \dot{C}H_3$$

$$\dot{O}H + CH_2O \rightarrow H_2O + H\dot{C}O$$

$$CH_2O + O_2 \rightarrow H\dot{C}O + H\dot{O}_2$$

$$H\dot{C}O + O_2 \rightarrow CO + H\dot{O}_2$$

$$H\dot{O}_2 + CH_4 \rightarrow H_2O_2 + \dot{C}H_3$$

$$H\dot{O}_2 + CH_2O \rightarrow H_2O_2 + H\dot{C}O$$

$$\dot{O}H \xrightarrow{\text{стенка}}$$

Механизм не учитывает дальнейших превращений окиси углерода и пе киси водорода, образующихся в реакции, а также присутствия в проду тах окисления метана метилового спирта, который, как уже отмечало ранее [4, 18], является побочным продуктом реакции.

К и н е т и ч е с к и е з а к о н о м е р н о с т и р е а к ц и и, в ведённые из механизма, и их опытная прове к а. Пользуясь методом квазистационарности Боденштейна — Семен [19] на основании принятого механизма, можно теоретически рассчит концентрации радикалов, ведущих цепь, скорости накопления форма дегида, окиси углерода, воды, изменения давления в реакции, расходо ния исходных веществ — метана и кислорода, — а также выход форма дегида. Легко показать, что концентрация ведущего активного центра О описывается уравнением:

$$[OH] = 2\frac{a_0 + a_8}{k_6},$$

де $a_0 = k_0\,[CH_4]\,[O_2]$ — скорость спонтанного зарождения активных центров: $a_3 = k_3\,[CH_2O]\,[O_2]$ — скорость вырожденного разветвления; k_6 — онстанта гетерогенной гибели радикала $\dot{O}H$.

Для скорости накопления формальдегида получаем выражение:

$$\frac{d\,[CH_2O]}{dt} = 2a_2\left(1 - \frac{a'_2 a'_5}{a_2 a_5}\right)\frac{a_0 + a_3}{k_6}\,, \qquad (1)$$

це $a_i\,(a_2,\ a'_2,\ a_5,\ a'_5)$ есть произведение константы соответствующего элемен- арного процесса на концентрацию исходного или стабильного промежуточ- эго продукта. В момент достижения максимальной скорости концентрация ормальдегида стационарна и $d\,[CH_2O]\,/\,dt = 0$, поэтому из уравнения (1) олучим

$$1 = \frac{a'_2 a'_5}{a_2 a_5}\,. \qquad (2)$$

Тогда максимальная концентрация формальдегида определится уравнением:

$$[CH_2O]_{\text{макс}} = \left(\frac{k_2 k_5}{k'_2 k'_5}\right)^{1/2}[CH_4]. \qquad (3)$$

корость расходования метана можно определить из уравнения:

$$-\frac{d\,[CH_4]}{dt} = 2\,(a_2 + a'_2)\,\frac{a_0 + a_3}{k_6}\,. \qquad (4)$$

асчет показывает, что в интервале температур $400-500°$ $a_2 \gg a'_2$, и послед- й можно пренебречь. При достаточной концентрации формальдегида корость вырожденного разветвления $a_3 \gg a_0$ — скорости спонтанного рождения активных центров из исходных веществ, и последнюю не едует учитывать. Тогда максимальная скорость расходования метана ределится уравнением:

$$\left[-\frac{d\,[CH_4]}{dt}\right]_{\text{макс}} = \frac{2a_2 a_3}{k_6}\,. \qquad (5)$$

корость расходования кислорода в реакции может быть рассчитана по авнению:

$$\frac{d\,[O_2]}{dt} = \left(a_2 + a'_2 + \frac{a'_2 a'_5}{a_5}\right)\frac{2\,(a_0 + a_3)}{k_6}\,. \qquad (6)$$

еобходимо, однако, учесть, что образующаяся в реакциях (V) и (V′) рекись водорода ($w_{H_2O_2} = a'_2 a'_5\,/\,a_5$), разложившись, даст $^1/_2\,O_2$. Учитывая, оме того, соображения, изложенные при вычислении максимальной орости расходования метана относительно возможности пренебрежения a_0 a'_2 в сравнении с a_3 и a_2, для максимальной скорости расходования слорода получим уравнение:

$$\left[\frac{d\,[O_2]}{dt}\right]_{\text{макс}} = \left(a_2 + a'_2 + \frac{a'_2 a'_5}{a_5} - \frac{1}{2}\,\frac{a'_2 a'_5}{a_5}\right)\frac{2\,(a_0 + a_3)}{k_6} = 3\,\frac{a_2 a_3}{k_6}\,. \qquad (7)$$

ссчитаем теперь скорость накопления конечных продуктов реакции — иси углерода и воды.

Скорость накопления CO можно определить из уравнения:

$$\frac{d\,[CO]}{dt} = \frac{a'_2 a'_5}{a_5}\,\frac{2\,(a_0 + a_3)}{k_6}\,. \qquad (8)$$

Из уравнения (2) следует, что $a_2 = a'_2 a'_5 / a_5$. Тогда для максимально[й] скорости накопления CO получим выражение

$$\left[\frac{d\,[CO]}{dt}\right]_{\text{макс}} = \frac{2a_2 a_3}{k_6}\,. \qquad (9)$$

Из сравнения уравнений (5) и (9) видно, что максимальная скорос[ть] расходования метана при окислении его строго равняется скорост[и] накопления окиси углерода в продуктах реакции. Скорость накоплени[я] воды с учетом того количества ее, которое образуется при разложении H_2O[...] определяется уравнением:

$$\frac{d\,[H_2O]}{dt} = \left(a_2 + a'_2 + \frac{a'_2 a'_5}{a_5}\right)\frac{2\,(a_0 + a_3)}{k_6}\,. \qquad (1[0])$$

Учтя допущения о возможности пренебрежения a'_2 и a_0 в сравнени[и] с a_2 и a_3 для максимальной скорости накопления воды, получим выр[а]жение

$$\left[\frac{d\,[H_2O]}{dt}\right]_{\text{макс}} = \frac{4a_2 a_3}{k_6}\,, \qquad (1[1])$$

из которого следует, что последняя вдвое превышает скорость расход[о]вания метана и накопления окиси углерода. Вычислим, наконец, и ск[о]рость изменения давления в ходе окисления метана:

$$\frac{d\,[\Delta p]}{dt} = -\frac{d\,[CH_4]}{dt} - \frac{d\,[O_2]}{dt} + \frac{d\,[CO]}{dt} + \frac{d\,[H_2O]}{dt} = -\frac{2a_2 a_3}{k_6} - \frac{3a_2 a_3}{k_6} + \frac{2a_2 a_3}{k_6} + \frac{4a_2 a_3}{k_6} = \frac{a_2 a_3}{k_6}\,. \qquad (1[2])$$

Из сравнения уравнений (5) — (12) следует, что скорости изменени[я] давления в реакции и расходования исходных, а также накоплени[я] конечных веществ связаны следующим соотношением:

$$\frac{d\,[\Delta p]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d\,[CH_4]}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{d\,[O_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d\,[CO]}{dt} = \frac{1}{4}\frac{d\,[H_2O]}{dt}\,. \qquad (1[3])$$

В предыдущей работе [5] нами было экспериментально установлено (с[м.] рис. 4 работы [5]), что соотношение (13) действительно соблюдает[ся] в реакции окисления метана.

Из уравнения (3) следует, что максимальная концентрация формальд[е]гида не зависит от содержания кислорода в реагирующей смеси и пропо[р]циональна концентрации метана. Именно эти закономерности наблюдали[сь] нами [6] при окислении метана в кварцевом сосуде, отработанном H[...] при исходном давлении реагирующей смеси 235 *мм* рт. ст. и 491,5° C, пр[и]чем независимость $[CH_2O]_{\text{макс}}$ от концентрации кислорода в смеси наблюд[а]лась при давлениях его $p_{O_2} > 55-60$ *мм* рт. ст. Изучение зависимости макс[и]мального выхода формальдегида от общего давления реагирующей см[е]си показало пропорциональный рост $[CH_2O]_{\text{макс}}$ с увеличением давлени[я] в полном соответствии с уравнением (3).

Из уравнения (3) легко оценить энергию активации максимального в[ы]хода формальдегида, а также максимальную долю метана α, превраща[ю]щуюся в формальдегид. Воспользуемся для этой цели уравнением (3) [в] несколько иной форме:

$$\frac{[CH_2O]_{\text{макс}}}{[CH_4]} = \left[\frac{k_2 k_5}{k'_2 k'_5}\right]^{1/2},$$

Отношение констант скоростей k_2/k'_2 определяет конкуренцию реакц[ий] радикала $\dot{O}H$, а k_5/k'_5 — радикала $H\dot{O}_2$ с метаном и формальдегидом. Е[с]ли предположить, что стерические факторы реакций (V) и V′) и (II) и (I[I′)]

лизки, то отношения констант определяются только разностью в энер-
гиях активации, которые могут быть приближенно оценены по уравнению
Поляни — Семенова ($\varepsilon = 11{,}5 - 0{,}25\ q$). Реакции (II) и (II′) экзотермичны
($q_2 = 15$ *ккал*, $q_2' = 37$ *ккал*); следовательно, $\varepsilon_2 - \varepsilon_2' = 6$ *ккал*. Реакция
(V) эндотермична на 11 *ккал*, а (V′) — экзотермична приблизительно на
2 *ккал*; следовательно, разность $\varepsilon_5 - \varepsilon_5' = 11$ *ккал*.

Тогда

$$[CH_2O]_{\text{макс}} = e^{-11000/2RT}e^{-6000/2RT}[CH_4] = e^{-8500/RT}[CH_4],$$

т. е. согласно теории максимальный выход формальдегида зависит от температуры по закону $e^{-8500/RT}$. На опыте мы получили для $\varepsilon_{(CH_2O)\,\text{макс}}$ величину $7{,}8 \pm 0{,}5$ *ккал*, что находится в достаточно хорошем совпадении с теорией. Максимальная доля метана, превращающегося в формальдегид α при 491,5° С, рассчитанная по формуле (3), оказалась равной

$$\alpha = \frac{[CH_2O]_{\text{макс}}}{[CH_4]} = \left(\frac{k_2k_5}{k_2'k_5'}\right)^{1/2} = e^{-8500/RT} = 3{,}8 \cdot 10^{-3}.$$

На опыте [6] для нее было найдено по наклону прямой рис. 10 в нашей работе [6] значение $\alpha = 4{,}4 \cdot 10^{-3}$, что можно считать удовлетворительным совпадением, если учесть, что некоторые константы радикальных реакций были оценены приближенно.

Согласно уравнению (5), максимальная скорость расходования метана

$$\left[-\frac{d[CH_4]}{dt}\right]_{\text{макс}} = \frac{2k_2k_3}{k_6}[CH_4][O_2][CH_2O]_{\text{макс}}. \qquad (14)$$

Подставив значение $[CH_2O]_{\text{макс}}$ из уравнения (3) в уравнение (14), получим для максимальной скорости расходования метана выражение:

$$\left[-\frac{d[CH_4]}{dt}\right]_{\text{макс}} = \frac{2k_2k_5}{k_6}\left[\frac{k_2k_5}{k_2'k_5'}\right]^{1/2}[CH_4]^2[O_2], \qquad (15)$$

из которого видно, что она зависит от концентрации метана во второй, а кислорода — в первой степени. Порядок максимальной скорости по общему давлению $n = 3$. Экспериментально нами был получен порядок по общему давлению $n = 2{,}7$, по метану $\alpha = 1{,}62$, по кислороду $\beta = 0{,}96$, т. е. величины, близкие к теоретическим.

Рассчитаем, какое значение энергии активации окисления метана получается из принятого механизма. Из уравнения (15) видно, что полная энергия активации складывается из энергии активации процесса разветвления (III), равной 32 *ккал*, энергии активации реакции (II), равной 8,5 *ккал*, и температурного коэффициента выражения $(k_2k_5/k_2'k_5')^{1/2}$, равного 8,5 *ккал*. Суммируя, получаем $\varepsilon_{\text{эфф}} = 49$ *ккал*, при условии, что k_6 не зависит от температуры. Однако поскольку гибель радикалов $\dot{O}H$ происходит в кинетической области, о чем свидетельствует слабая зависимость реакции от давления инертного газа, ($\gamma = 0{,}1$) и, напротив, очень сильная зависимость от состояния поверхности реакционного сосуда, вероятность гетерогенной рекомбинации радикалов $\dot{O}H$ должна зависеть от температуры. Из литературных данных известно [14], что энергия активации этой зависимости составляет 4—6 *ккал*, что снижает эффективную энергию активации окисления метана до величины, близкой к 44—46 *ккал*.

Экспериментальная величина эффективной энергии активации, рассчитанная по расходу метана и кислорода, накоплению CO и H_2O и максимальной скорости прироста давления, оказалась равной 43 ± 1 *ккал*, что можно считать хорошим совпадением с теорией.

Для вычисления максимальной скорости расходования метана необходимо знать [см. формулу (15)] отношение кинетических коэффициентов

реакций продолжения и обрыва цепей a_2/a_6, характеризующее длину цеп и стерический фактор f_3 реакции вырожденного разветвления. По данны А. Б. Налбандяна [20] при 400—500° $a_2/a_6 \approx 100$. Для вычисления стер ческого фактора f_3 воспользуемся значением максимальной скорости р акции в одной точке. При 423° и $p_0 = 235$ *мм* рт. ст. стехиометрическ смеси максимальная скорость расходования метана

$$[w_{CH_4}]_{макс} = \left[-\frac{d\,[CH_4]}{dt}\right]_{макс} = 0{,}01 \text{ мм, рт. ст./сек.}$$

Подставив в уравнение (15) значения известных величин и решив е относительно f_3, получим

$$0{,}01 = 2 \cdot 100 \cdot f_3 \cdot 10^{-10} e^{-32000/RT} e^{-8500/RT} \ \frac{7{,}8 \cdot 10^{19}}{T} 158;$$

$$0{,}01 = f_3 \cdot 3{,}5 \cdot 0{,}23, \quad f_3 = 0{,}0124, \text{ т. е. } f_3 \approx \frac{1}{100}.$$

Зная стерический фактор реакции вырожденного разветвления f_3 учитывая изменение длины цепи с температурой, которое происходит энергией активации $\varepsilon = 4$ *ккал*, можно вычислить абсолютные скорос окисления метана для других температур. Вычисленные из уравнен (15) максимальные скорости окисления метана приведены в столбце табл. 1, в столбце 2 которой приведены экспериментально измеренн величины.

Таблица 1

Рассчитанные из механизма и экспериментально определенные скорости окисления метана

t, °C	$[w_{CH_4}]_{макс}$ теорет., *мм* рт. ст./сек.	$[w_{CH_4}]_{макс}$ экспер., *мм* рт. ст./сек.
472	0,07	0,088
491,5	0,14	0,15
513	0,33	0,31

На основании предложенного механизма возможно теоретически о пить величину периода индукции окисления метана и его температурн зависимость. Период индукции рассчитывается в предположении, что разующийся во время периода индукции формальдегид не реагирует с р дикалами цепи ввиду малости его концентрации в начальной стадии акции. Поэтому, согласно принятому механизму, в периоде индукции с рость накопления формальдегида должна строго равняться скорости р ходования метана:

$$\frac{d\,[CH_2O]}{dt} = 2a_0 \frac{n_0 + a'_3\,[CH_2O]}{k_6},$$

где $a'_3 = k_3\,[O_2]$.

Интегрируя это уравнение в предположении, что в начальный мом реакции $t = 0$, $[CH_2O] = 0$, получим

$$[CH_2O] = \frac{n_0}{a'_3}\left(e^{\varphi t} - 1\right),$$

где

$$\varphi = \frac{2a_2 a_3}{k_6} = \frac{2k_2 k_3}{k_6}\,[CH_4]\,[O_2]. \qquad ($$

Подставив значение $[CH_2O]$ из уравнения (16) в уравнение для скорости реакции (15), получим выражение

$$w = \frac{2n_0 a_2}{a_6} e^{\varphi t},$$

при интегрировании которого найдем, что

$$\Delta [CH_4] = [CH_4]_0 - [CH_4]_t = \frac{n_0}{a_3} (e^{\varphi t} - 1). \tag{17}$$

Из уравнения (17) следует, что

$$\varphi\tau = \ln\left(\frac{\Delta [CH_4]}{n_0} a_3' + 1\right).$$

Поскольку выражение, находящееся под логарифмом, меняется во времени и с температурой значительно слабее, чем φ, мы можем приближенно считать произведение $\varphi\tau$ постоянным

$$\varphi\tau = \text{const}. \tag{18}$$

Отсюда легко получить температурную зависимость периода индукции

$$\tau = \frac{\text{const} \cdot k_6}{2k_2 k_3 [CH_4] [O_2]} e^{(\varepsilon_3 + \varepsilon_2 - \varepsilon_6)/RT}. \tag{19}$$

Выше было отмечено, что температурная зависимость длины цепи a_2/a_6, т. е. $\varepsilon_2 - \varepsilon_6 = 4$ *ккал*, а энергия активации вырожденного разветвления, $\varepsilon_3 = 32$ *ккал*; следовательно, $\varepsilon_\tau = 32 + 4 = 36$ *ккал*. Экспериментально из температурного хода периода индукции реакции была получена величина 36 ± 1 *ккал*, что полностью совпадает с теоретическим значением.

Сопоставление основных количественных параметров кинетики окисления метана, рассчитанных на основании предложенного механизма с полученными, экспериментально приведено в табл. 2.

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментальные значения кинетических параметров реакции окисления метана

	Теория	Опыт
Порядок $[CH_2O]_{макс}$		
по CH_4	1	1
по O_2	0	0
Энергия активации $[CH_2O]_{макс}$	8,5 *ккал*	$7,8 \pm 0,5$ *ккал*
$\frac{[CH_2O]_{макс}}{[CH_4]} = \alpha$ при 491,5	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Порядок максимума скорости		
по CH_4	2	1,62
по O_2	1	0,96
$P_{общ.}$	3	2,7
Энергия активации максимальной скорости	46 *ккал*	43 ± 1 *ккал*
$\left[\frac{d[CH_4]}{dt}\right]_{макс} : \left[\frac{d[O_2]}{dt}\right]_{макс} : \left[\frac{d[CO]}{dt}\right]_{макс} :$	$1 : 3/2 : 1$	$1 : 3/2 : 1$
$\left[\frac{d[H_2O]}{dt}\right]_{макс} : \left[\frac{d\Delta P}{dt}\right]_{макс}$	$: 2 : 1/2$	$: 2 : 1/2$
Абсолютная скорость реакции:		
при 472°	0,07 *мм* рт. ст./сек.	0,008 *мм* рт. ст./сек.
при 491,5°	0,14 » » »	0,15 » » »
при 513°C	0,33 » » »	0,31 » » »
Энергия активации периода индукции ε_τ	36 *ккал*	36 ± 1 *ккал*

Достаточно удовлетворительное совпадение теоретических величин с экспериментальными указывает на то, что предложенный механизм достаточно полно описывает кинетику реакции окисления метана. Дальнейшая проверка и окончательное утверждение механизма должны состоять в изучении элементарных актов и вычислении соответствующих констант скоростей реакций радикалов с исходными веществами и промежуточными продуктами реакции.

Выводы

1. На основании кинетических данных и современных представлений об энергетике элементарных реакций радикалов со стабильными молекулами предложена схема наиболее вероятного механизма окисления метана в газовой фазе, учитывающая разветвляющую роль формальдегида в процессе.

2. Справедливость предложенной схемы подтверждена количественным совпадением большого числа кинетических параметров реакции, рассчитанных на основании принятого механизма, с экспериментально измеренными величинами.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
23.VI.58

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 20, 673, 1951.
2. R. Norrish, Disc. Faraday Soc. Hydrocarb., 10, 296, 1951.
3. B. Lewis, G. Elbe, Combustion, Flame and Explosions of Gases, 1951.
4. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, 30, 798, 1956.
5. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, 34, 550, 1960.
6. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, 34, 990, 1960.
7. G. R. Holy, K. O. Kutschke, Canad. J. Chem., 33, 496, 1955.
8. K. U. Tugold, W. A. Bryce, J. Chem. Phys., 24, 360, 1956.
9. D. E. Hoare, A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc., 53, 1102, 1957.
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1954.
11. Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо, Докл. АН СССР, 69, 205, 1949.
12. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесников, Докл. АН СССР, 91, 1079, 1953.
13. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во, АН СССР, 1958, изд. II, гл. VII.
14. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд-во АН СССР, Москва, 1949.
15. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, 31, 851, 1957.
16. А. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова, Ж. физ. химии, 31, 2649, 1957.
17. A. Egerton, G. J. Minkoff and K. C. Salooja, Proc. Roy. Soc., 235, 158, 1956.
18. Р. И. Мошкина, Н. Галанина и А. Б. Налбандян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1725, 1959.
19. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934.
20. А. Б. Налбандян, Докл. АН АрмССР, 9, 101, 1948.

KINETICS AND MECHANISM OF METHANE OXIDATION

III. DETAILED MECHANISM OF THE REACTION

. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan, A. B. Nalbandyan, N. N. Semenov

(Moscow)

Summary

Based on kinetic data and modern energy conceptions of the elementary reactions of adicals with stable molecules a scheme has been proposed of the most probable mechanism or the gaseous phase oxidation of methane, account being made of the branching action n the process on the part of formaldehyde.

The validity of the proposed mechanism has been confirmed by the quantitative greement of the theoretical and experimental values for a large number of reaction parameters.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 6

МЕЖФАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА В СИСТЕМАХ ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ — ТВЕРДЫЙ ОКИСЕЛ

В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич и А. А. Носонович

Замечено, что кислород, находясь в жидком металле, улучшает смачивание этим металлом поверхностей твердых окислов [1—3].

Несмотря на большое практическое и теоретическое значение этого явления, систематических исследований по этому вопросу не проводилось за исключением работы [4], в которой измерялся краевой угол жидкого железа с небольшими добавками кислорода.

В настоящей работе было предпринято изучение смачиваемости поверхностей окиси алюминия и окиси магния сплавами меди с кислородом.

Экспериментальная часть

Методика при изготовлении образцов. Степень смачивания определяется величиной краевого угла. Последний зависит от межфазных поверхностных энергий. Эта связь передается уравнением

$$\cos\theta = \frac{\sigma_т - \sigma_{тж}}{\sigma_ж}, \quad (1)$$

где θ — краевой угол (рис. 1), $\sigma_т$, $\sigma_{тж}$ и $\sigma_ж$ — межфазные поверхностные энергии на границах раздела твердое тело — газ, твердое тело — жидкость, жидкость — газ соответственно. В настоящей работе краевой угол измерялся методом покоящейся капли, т. е. фотографированием капли расплавленного металла, находящегося на поверхности исследуемого окисла. Исследование проводилось в специальной вакуумной установке [5] в атмосфере очищенного аргона при 1150° С. Образцы керамики представляли собой спеченные диски диаметром 25 *мм* и высотой 5 *мм*. Перед опытом плоская поверхность керамики шлифовалась абразивом с постепенно уменьшающимся зерном, затем промывалась спиртом, образцы высушивались и прокаливались. Образцы меди были те же, что и в [6]. Изготовлялись они сплавлением меди с окисью меди. Содержание кислорода в использованных образцах (по анализу) приведено в таблице.

Состав исследованных сплавов

№ сплава	O_2, ат. %
1	0,0
2	0,15
3	0,3
4	0,8
5	1,1
6	1,3
7	2,6
8	3,4

Краевой угол измерялся после выдержки образца в печи в течение 5 мин. со времени расплавления металла.

Остальные подробности эксперимента те же, что в предыдущей работе [6].

Значения поверхностного натяжения жидкой фазы для расчета межфазного натяжения и работы адгезии взяты из [6].

Обсуждение результатов

Система Cu (кислород) — Al_2O_3. Краевые углы измерялись в атмосфере аргона при 1150° С. Результаты представлены на рис. 1. Как видно, кислород, содержащийся в меди, уменьшает краевой угол, смачиваемость растет.

Межфазное натяжение $\sigma_{тж}$ находилось из уравнения (1). Для величины $\sigma_т$ принималось значение 965 *эрг/см²*, полученное в [7]. Работа адгезии рассчитывалась по уравнению:

$$W_а = \sigma_ж (1 + \cos\theta). \quad (2)$$

Результаты представлены на рис. 2 и 3. Межфазное натяжение в этой системе, как видно, резко падает, работа адгезии растет.

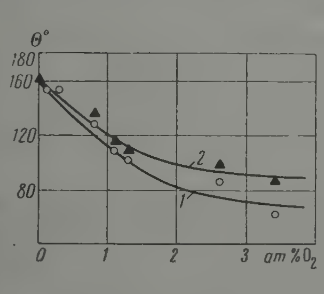


Рис. 1

Рис. 2

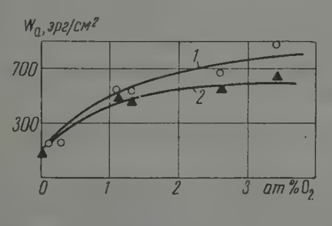
ис. 1. Краевые углы смачивания сплавами медь — кислород на поверхности: *1* — окиси алюминия и *2* — окиси магния, 1150° С аргон

ис. 2. Межфазное натяжение в системе: *1* — медь (кислород) — окись алюминия и *2* — окись магния, 1150°, аргон

Путем дифференцирования кривой $\sigma_{тж}$ — состав и применения уравнения Гиббса для идеальных систем находилась избыточная концентрация ислорода на границе раздела жидкость — твердое тело. Расчет показыет, что адсорбция кислорода на границе раздела окись алюминия — медь роходит через максимум при содержании кислорода ~1 ат.% (рис. 4). аксимальная избыточная концентрация кислорода оказалась равной $_{акс} = (57 \pm 5) \cdot 10^{-10}$ *мол/см²* или $(34 \pm 3) \cdot 10^{14}$ *ат/см²*, что значительно льше максимальной избыточной нцентрации кислорода на поверхсти жидкая медь — газ ($21 \cdot 10^{14}$ *г./см²*), найденной нами в предыдуй работе [6].

Это становится понятным, если авнение Дюпре переписать в виде:

$$\sigma_{тж} = \sigma_т + \sigma_ж - W_а. \quad (3)$$



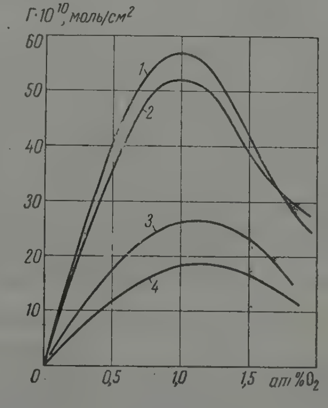


Рис. 3

Рис. 4

. 3. Работа адгезии в системе: *1* — медь (кислород) — окись алюминия и *2* — окись магния, 1150°, аргон

. 4. Адсорбция кислорода на межфазной границе: *1* — полная адсорбция на границе медь — окись алюминия; *2* — полная адсорбция на границе медь — окись маг; *3* — адсорбция $\Gamma_{W_а}$ на границе медь — окись алюминия; *4*— адсорбция $\Gamma_{W_а}$ на границе медь — окись магния

Понижение межфазного натяжения $\sigma_{тж}$ может происходить благодар понижению поверхностного натяжения жидкой фазы, а также благодар росту работы адгезии. Избыточная концентрация кислорода в данно случае будет слагаться из избыточной концентрации кислорода дл поверхности жидкость — газ и из количества кислорода, непосредствен химически связанного с поверхностью окисла и ответственного за рос работы адгезии на рассматриваемой границе. Действительно, применя уравнение Гиббса к величине $\sigma_{тж}$ и считая $\sigma_т$ величиной постоянной получим

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\partial\sigma_{тж}}{\partial c} = -\frac{c}{RT}\frac{\partial}{\partial c}(\sigma_т + \sigma_ж - W_а) = -\frac{c}{RT}\frac{\partial\sigma_ж}{\partial c} + \\ + \frac{c}{RT}\frac{\partial W_а}{\partial c} = \Gamma_{\sigma_ж} + \Gamma_{W_а}.$$

Добавляемое в смачиваемую жидкость вещество может быть поверхно стно-активно, нейтрально или инактивно (т. е. $\Gamma_{\sigma_ж} > 0$; $\Gamma_{\sigma_ж} = 0$; $\Gamma_{\sigma_ж} <$ (соответственно). С другой стороны, добавляемое вещество может имет большее, равное или меньшее сродство к твердой фазе по сравнени со сродством жидкости, в которой оно растворяется (т. е. $\Gamma_{W_а} > 0$; $\Gamma_{W_а} =$ ($\Gamma_{W_а} < 0$, соответственно). Наблюдаемое многообразие случаев поведени добавки на межфазной границе возникает из различных сочетаний поверхно стной активности добавки и ее сродства к веществу твердой фазы.

В случае рассматриваемой системы медь — кислород — окись алюми ния — кислород, являясь поверхностно-активным в жидкой меди, в то ж время увеличивает работу адгезии сплава к поверхности окисла. Колич ство кислорода на межфазной границе должно слагаться из атомов, в толкнутых из объема жидкой фазы (поверхностная активность), и из ат мов, химически связанных с поверхностью окисла. Количество последни можно, очевидно, подсчитать, зная изменение работы адгезии с конце трацией кислорода и используя уравнение Гиббса:

$$\Gamma_{W_а} = \frac{c}{RT}\frac{\partial W_а}{\partial c}.$$

Адсорбция $\Gamma_{W_а}$ также обнаруживает максимум при той же пример концентрации 1 ат.% кислорода.

Значение максимальной адсорбции оказывается равным (16 ± 3) $\times 10^{14}$ ат./$см^2$, что соответствует числу ионов Al^{3+} на поверхности окиси ал миния, равному по [8] $10{,}2 \cdot 10^{14}$ ат./$см^2$.

По-видимому, местами поверхности окисла, на которых адсорбирую ионы кислорода, являются узлы решетки, занятые ионами алюминия, пр чем каждый ион Al^{3+} адсорбирует примерно один ион кислорода.

Значение для максимальной избыточной концентрации кислорода поверхности жидкость — газ, полученное в предыдущей работе [6] и ра ное $21 \cdot 10^{14}$ ат./$см^2$, в пределах ошибок согласуется с величиной этой к центрации, полученной из соотношения

$$\Gamma_{\sigma_ж} = \Gamma_{\sigma_{тж}} - \Gamma_{W_а} = 34 \cdot 10^{14} - 16 \cdot 10^{14} - 18 \cdot 10^{14} \text{ ат.}/см^2.$$

С и с т е м а Cu(O) — MgO. Для этой системы было также проведе определение краевых углов, межфазного натяжения и работы адгезии в же условиях — при 1150° С в атмосфере аргона. Результаты этих опре лений и расчетов приведены на рис. 1—3.

Смачиваемость и в этой системе значительно улучшается при введе кислорода в медь, оставаясь, однако, более низкой, чем для окиси алюм ния.

Тем же способом, что и в случае границы медь — окись алюминия ходилась адсорбция кислорода $\Gamma_{\sigma_{тж}}$ и $\Gamma_{W_а}$ (рис. 4). Величина общей адсо

ции на межфазной границе раздела жидкая медь — твердая окись магния оказалась равной $(52 \pm 4) \cdot 10^{-10}$ мол./$см^2$ или $(31 \pm 3) \cdot 10^{14}$ ат./$см^2$. Концентрация ионов кислорода, непосредственно связанных с поверхностью окисла, вычисленная по работе адгезии, равна $(10 \pm 3) \cdot 10^{14}$ ат./$см^2$.

Рассчитанная из структурных данных решетки окиси магния с учетом фактора повторяемости средняя поверхностная плотность ионов магния близка к этому значению — она равна $10{,}7 \cdot 10^{14}$ ат./$см^2$. По-видимому, и в этом случае кислород адсорбируется в узлах решетки окисла, занятых ионами металла, причем каждый такой поверхностный ион связывается с одним ионом кислорода из жидкого сплава. Максимальная адсорбция кислорода на границе жидкость — газ, найденная из значений $\Gamma\sigma_{тж}$ и Γ_{W_a} для этой системы ($52 \cdot 10^{14}$—$31 \cdot 10^{14} = 21 \cdot 10^{14}$ ат./$см^2$), также хорошо согласуется со значением этой величины, полученной непосредственным измерением поверхностного натяжения ($21 \cdot 10^{14}$ ат./$см^2$).

Выводы

1. Найдена высокая межфазная активность кислорода в жидкой меди на границе с поверхностями окислов алюминия и магния. Кислород в количестве ~3 ат. % резко увеличивает смачиваемость окислов жидкой медью.
2. Рассмотрены взаимоотношения между поверхностной и межфазной активностью добавки в жидкий металл.
3. Находилась адсорбция кислорода на поверхности раздела жидкая медь — твердый окисел.

Данные избыточной концентрации кислорода, связанного с поверхностью окисла, вычисленные из изменения работы адгезии, говорят о том, что кислород должен адсорбироваться в узлах решетки, занятых ионами металла, и на каждый такой ион адсорбируется один атом кислорода.

Академия наук УССР
Институт металлокерамики и специальных сплавов.
Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
30.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Livey, P. Murray, Warmfeste und korrosionbeständige Sinterwerkstoffe, 2. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 1956.
2. С. И. Сапиро, Тр. Сталинского областного отделения ВНИТОМ, № 1, 21, 1949, № 2, 35, 1950.
3. G. Baxter, A. Roberts, Powder Metallurgy Symposium, London, Iron und Steel Institute, 1954.
4. F. Halden, W. Kingery, J. Phys. Chem., 59, 557, 1955.
5. В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, Укр. хим. ж., 23, 573, 1955.
6. В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, А. А. Носонович, Ж. физ. химии, 34 1018, 1960.
7. W. D. Kingery, G. Amer. Ceram. Soc., 37, 42, 1954.
8. O. Kurkjian, W. Kingery, J. Phys. Chem., 60, 961, 1956.

THE SUPERFICIAL AND INTERPHASE ACTIVITY OF OXYGEN IN LIQUID METAL — SOLID OXIDE SYSTEMS

V. N. Eremenko, Yu. V. Naidich and *A. A. Nosonovich (Kiev)*

Summary

The wetting of aluminum and magnesium oxide surfaces by copper-oxygen alloys has been investigated. Oxygen has been found to sharply improve the wetting of the oxides. The interfacial energy and work of adhesion were calculated from contact angle and surface tension measurements.

The adsorption of oxygen on the liquid-solid interface was calculated with the aid of Gibbs' equation. The amount of oxygen bound with the oxide surface as calculated from the change in the work of adhesion with concentration was found to approximately equal one atom for each atom of metal on the surface of oxide.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № (

НЕКОТОРЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ВОПРОСЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОГ КАТАЛИЗА. III

А. Н. Мальцев, Н. И. Кобозев, Т. В. Семенова и Е. И. Карпова

Структурные вопросы в гидрогенизационном катализе впервые был поставлены в работах А. А. Баландина [1]. В его теории мультиплетов был предложен структурный принцип, согласно которому при гидрировани и дегидрировании непредельных углеводородов должно существоват структурное соответствие строения превращаемых молекул и активных центров. В частности, для гидрирования бензола и других шестичленных колец теорией требуется секстетная модель активного центра, имеющег ту же симметрию, что и молекула бензола.

Однако опытные данные, полученные на основе теории ансамблей, говорят против подобного принципа. Многочисленные работы, проведенные как в нашей лаборатории, так и в других местах (сводка этих данных приведена в табл. 1), показывают, что универсальным и общим центром гидрирования всех без исключения ненасыщенных связей является двухатомный платиновый или палладиевый ансамбль $[Pt_2]$ $[Pd_2]$. Из той же таблицы видно, что наряду с двухатомными ансамблями иногда, действительно появляются пяти-, шести- или семиатомные ансамбли, образующиеся и области больших заполнений активного слоя. Таким образом шестиатомный «платиновый двойник» бензольного кольца, принимаемый в теори мультиплетов, иногда появляется как реальный активный центр, имею щий, однако, необязательный характер.

Настоящая статья посвящена вопросу о том, в какой мере нужно счи тать, что симметрия или структура гидрируемых молекул находится в со ответствии со структурой активного центра — с двойкой, шестеркой, се меркой атомов или более сложными центрами, которые также иногда воз никают при катализе.

Экспериментальная часть

Для того чтобы выяснить связь между структурой гидрируемого угле водорода и структурой активного центра, нами была изучена гидрогениза ция следующих углеводородов на платиновом адсорбционном катализа торе Pt/SiO_2: *н*-гептена, имеющего на конце двойную связь; циклогексена имеющего ту же связь, но в кольце; метиленциклогексана с двойной связью вынесенной за пределы этого кольца, и, наконец, 1,3-циклогексадиена, со держащего две сопряженные двойные связи в шестичленном цикле.

Кинетика реакций изучалась в утке для жидкофазного гидрировани укрепленной на качалке. Число качаний во всех опытах было постоянны и равнялось 600 *кач./мин*. В каждом опыте в утку помещали 0,001 *мол* углеводорода, растворенного в 20 *мл* абсолютированного этилового спирта а в отросток, расположенный над раствором, насыпали 0,050 *г* катализа тора. Перед опытом утка эвакуировалась, после чего в нее впускали элект ролитический водород, в атмосфере которого выдерживали катализато в течение одного часа. Затем катализатор высыпали из отростка в гидри руемый раствор, включали качалку и с этого момента измеряли поглоще ние водорода в газометрической бюретке.

Таблица 1

Сводка данных по определению числа автомов в активном ансамбле для реакций гидро- и дегидрогенизации

Гидрируемое вещество	Катализатор	Активный ансабль		Авторы работы
		основной	побочный	
Фенол C—OH HC⫽ \CH HC\ ‖CH CH	Pt на косточк. угле	[Pt_2]	[Pt_6]	Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская [4]
Толуол C—CH_3 HC⫽ \CH HC\ ‖CH CH	Pt на угле	[Pt_2]		Гольдфельд и Н. И. Кобозев [7]
Фумаровая к-та H—C—COOH ‖ HOOC—C—H	Pd на кровян. угле Pd на сульфате бария	[Pd_2] [Pd_2]		Сабаличка и Циммерман [8]
Бензол CH HC⫽ \CH CH\ ‖CH CH	Pd на силикагеле	[Pd_2]		В. М. Грязнов, А. В. Фрост и др. [9]
Диметилацетиленилкарбинол CH_3 OH C—C≡CH CH_3	Pd на актив. угле	[Pd_2]		Д. В. Сокольский и К. И. Стендер [10]
Циклогексен CH_2 H_2C/ \CH H_2C\ ‖CH CH_2	Pt на силикагеле	[Pt_2]	[Pt_{6-7}] [Pt_{12}]	А. Н. Мальцев, Т. В. Семенова, Н. И. Кобозев [11]
Метиленциклогексан CH_2 H_2C/ \C=CH_2 H_2C\ /CH_2 CH_2	Pt на силикагеле	[Pt_2]	[Pt_{6-7}] [Pt_{12}]	А. Н. Мальцев, Т. В. Семенова, Н. И. Кобозев [11]
1.3-циклогексадиен CH HC⫽ \CH_2 HC\ /CH_2 CH	Pt на силикагеле	[Pt_2]	[Pt_{6-7}] [Pt_{12}]	А. Н. Мальцев, Т. В. Семенова, Н. И. Кобозев [11]

Таблица 1 (*продолжение*)

Гидрируемое вещество	Катализатор	Активный ансамбль		Авторы работы
		основной	побочный	
Этилен, бутилен, амилен, бутадиен $CH_2{=}CH_2$ $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ $CH_2{=}CH{-}(CH_2)_2{-}CH_3$ $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	Pt на силикагеле Pt на алюмогеле	[Pt_2] [Pt_2]	[Pt_1] [Pt_1]	А. Н. Мальцев и Н. И. Кобозев [2
4-метокси-2-метилбутен-2 $(CH_3)_2C{=}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_3$	Pt на скелетном Ni	[Pt_2]		Н. И. Щеглов и Д. В. Сокольски [12]
Коричная к-та $H{-}C{-}COOH$ $\|\|$ $C_6H_5{-}C{-}H$	Pt на никеле, нанесенном на силикагель	[Pt_2]		А. В. Бухман и Д. В. Сокольски [13]
Циклогексан (дегидрирование) CH_2 H_2C CH_2 H_2C CH_2 CH_2	Pd на активн. угле Pd на окиси магния	[Pd_2] [Pd_2]		Ю. Г. Лапин и А. В. Фрост [14]
Малеиновая к-та $H{-}C{-}COOH$ $\|\|$ $H{-}C{-}COOH$	Pt на косточк. угле	[Pt_2]	[Pt_6]	Н. И. Кобозев и Н. А. Решетов-ская [4]

Гидрирование всех углеводородов проводилось в одинаковых условиях а именно: в спиртовом растворе, при 25°, на адсорбционных катализаторах, представляющих собою сильно разведенные слои платины на силикагеле. Была исследована область заполнения поверхности платиной с 0,001 до 0,02.

Таблица 2

Показатели преломления

Углеводород	Из литературы	Опыт	Углеводород	Из литературы	Опыт
Гептен-1	$n_{20}^{D}=1,3998$	$n_{20}^{D}=1,4018$	Метиленциклогексан	$n_{20}^{D}=1,4495$	$n_{20}^{D}=1,4516$
Циклогексен	$n_{22}^{D}=1,4450$	$n_{20}^{D}=1,4460$	1,3-Циклогексадиен	$n_{20}^{D}=1,4758$	$n_{20}^{D}=1,4760$

В табл. 2 даны константы изученных углеводородов, которые характеризуют степень их идентичности. За меру общей каталитической активности (A) была взята величина, обратная времени половинного превращения за меру удельной активности (a), т. е. величина (A), деленная на степень заполнения адсорбента платиной $a = A/\alpha$. Полученные данные представлены на рис. 1. Здесь по оси ординат отложена удельная активность гидрирования исследованных углеводородов, а по оси абсцисс — степень заполнения носителя платиной. Следует упомянуть, что, согласно теории активных ансамблей, каждому максимуму на кривых активность — ст

пень заполнения отвечает активная структура из определенного числа атомов. Это несколько напоминает спектральную картину, когда каждому максимуму испускания или поглощения отвечает определенная частота, колебание или энергетический уровень. На рис. 1 приведены четыре кривые, отвечающие четырем исследованным углеводородам, число атомов углерода у которых практически одинаково, но углеродный скелет и положение двойной связи существенно различны.

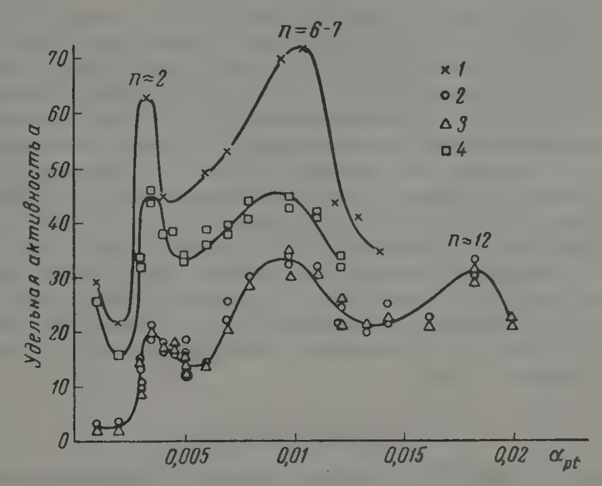


Рис. 1. Экспериментальная зависимость активности от степени заполнения: *1* — гептен-1; *2* — циклогексен; *3* — метиленциклогексан; *4* — циклогексадиен-1,3

Для всех четырех углеводородов первый, самый левый максимум лежит при степени заполнения, приблизительно равной 0,0035 моноатомарного слоя, затем следует минимум, лежащий примерно около 0,005 моноатомарного слоя; далее возникает второй максимум, который лежит почти точно при 0,01 степени заполнения слоя; наконец, для тех углеводородов, гидрирование которых прослежено до концентрированных слоев, обнаруживается третий максимум, лежащий приблизительно при 0,019, т. е. в круглых числах при 0,02 заполнения поверхности силикагеля платиной.

Совпадение положения этих трех максимумов для всех углеводородов говорит о том, что структура гидрогенизационных центров (а их, по-видимому, несколько) совершенно одинакова у всех изученных углеводородов, независимо от их строения и от положения гидрируемой связи.

Что же представляют собой эти центры и как они могут быть теоретически проанализированы и распознаны? Анализ показывает, что первый центр отвечает двухатомному ансамблю. Нужно заметить, что расчет для первого центра несколько осложняется тем, что в области совсем малых степеней заполнения — порядка 0,001 — образуется еще один подъем активности, уже не связанный с возникновением стехиометрически определенного ансамбля, а обязанный наличию активных мест самого носителя. Поэтому эту часть кривой следовало бы рассматривать отдельно, как мы же это делали в нашей прежней работе [2], т. е. отделить ее от остальной картины. Если же этого не делать, то получается, что первые максимумы, лежащие при степени заполнения 0,0035—0,004, отвечают приблизительно содержанию 2,8 атома платины в активном центре; с поправкой же на аномалию в разведенных слоях это составляет почти точно 2 атома платины.

Вторые максимумы проанализированы графически по методу, которы был нами описан уже раньше [2], а именно: если по оси ординат отложи логарифм общей активности, деленный на α в степени n, а по оси абсци отложить степень заполнения α, то при правильно выбранном n долж получиться прямая линия. В данном случае эта прямая получается пр шести — семи атомах в ансамбле, отвечающем второму максимуму. Зде трудно претендовать на большую точность; $n = 7$, по-видимому, луч удовлетворяет опыту.

Таким образом, второй максимум для всех углеводородов состоит шести-семи платиновых атомов. Если проанализировать третий максиму взяв область миграции p, найденную из первых двух максимумов (котор удовлетворительно совпадает и составляет 575 атомных площадей), и по ставив ее в уравнение теории ансамблей $n = p\alpha^{(a)}_{\text{макс}} + 1$, то найдем д числа атомов Pt в этом максимуме около 12. Так как величина p не обяз на оставаться идеально постоянной, начиная от нескольких тысячных кончая несколькими сотыми долями заполнения, то здесь может идти ре об определении n в пределах ~ 2 атомов.

Такова картина, которую дает метод теории активных ансамблей пр менительно к экстремальным точкам активности при гидрировании изуче ных углеводородов. Он позволяет определенно сказать, что строение а тивного центра безусловно элементарно не связано с геометрическ структурой превращаемой молекулы в целом, но подстраивается к отдел ной превращаемой связи.

Обсуждение результатов

На основании изложенного выше возникают следующих два вопрос во-первых, может ли быть эта картина воспроизведена на основании те рии активных ансамблей, т. е. могут ли уравнения теории активных а самблей дать три максимума, наблюдаемые для случая циклогексе и метиленциклогексана? и, во-вторых, что представляют собой активн центры более сложного состава из 6—7 и 12—15 атомов Pt?

Кривые активности с несколькими максимумами (полиэкстремальные кривы впервые наблюдались Л. А. Николаевым и Н. И. Кобозевым [3] при разложен перекиси водорода солями кобальта, адсорбированными на силикагеле. Максиму активности отвечали одно-, трех- и семиатомному ионному кобальтовому анс блю. Далее, полиэкстремальные кривые были обнаружены Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовской [4] при разложении перекиси водорода, катализе гремуч газа и гидрировании этиленовой и ароматической связи на адсорбционных плати вых катализаторах. Максимально активными ансамблями оказались при раз жении перекиси водорода $[Pt_1]$ и $[Pt_{4-6}]$, при катализе гремучего газа (Pt_1) и [P при гидрировании этиленовой связи $[Pt_2]$ и $[Pt_6]$ и ароматической — $[Pt_2]$ и $[Pt_{(5-}$

Таким образом, при всех этих реакциях, наряду с простейшими одно- или дв атомными ансамблями, возникают более сложные активные структуры из четырех шести атомов платины.

А. А. Лопаткин, В. И. Шехобалова и В. П. Лебедев [5] детально изучили по экстремальную зависимость распада перекиси водорода и показали, что для этого с чая теория активных ансамблей дает теоретическую кривую, огибающую максим опытной кривой.

Следует упомянуть, что В. П. Лебедев впервые применил теорию активных самблей к исследованию полиэкстремальных кривых.

Таким образом, хотя появление нескольких активных ансамблей катализе представляет довольно распространенное явление, оно до пор не было достаточно полно проанализировано и воспроизведено основе теории активных ансамблей. Подобный анализ и составляет о из задач настоящего исследования.

Активность слоя, состоящего из нескольких активных ансамблей, ражается уравнением теории активных ансамблей. Это урав

ние имеет следующий вид:

$$A = \Sigma A_n = \frac{S}{\Delta} e^{-p\alpha} \Sigma r_n \frac{(p\alpha)^n}{n!}. \quad (1)$$

Соответственно удельная активность для этого случая равна

$$a = \Sigma a_n = \frac{S}{\sigma} e^{-p\alpha} \Sigma r_n \frac{(p\alpha)^{n-1}}{n!}, \quad (2)$$

где n — число атомов в активном центре, в нашем случае равное 2, 7 и 12; r_n — активность одного активного центра; S — поверхность носителя; Δ — площадь области миграции в $см^2$; σ — площадь одного атома в $см^2$; p — площадь области миграции в атомных площадях катализатора и α — степень заполнения поверхности атомами платины.

Перепишем уравнение (2) для случая трех активных центров (n_1, n_2, n_3) в следующем виде:

$$a = \frac{S}{\sigma} e^{-p\alpha} \left[\frac{r_{n_1}(p\alpha)^{n_1-1}}{n_1!} + \frac{r_{n_2}(p\alpha)^{n_2-1}}{n_2!} + \frac{r_{n_3}(p\alpha)^{n_3-1}}{n_3!} \right]; \quad (3)$$

$$a = \frac{S}{\sigma} r_{n_2} e^{-p\alpha} \left[\frac{r_{n_1}(p\alpha)^{n_1-1}}{r_{n_2} n_1!} + \frac{(p\alpha)^{n_2-1}}{n_2!} + \frac{r_{n_3}(p\alpha)^{n_3-1}}{r_{n_2} n_3!} \right]; \quad (4)$$

$$a = a_0 e^{-p\alpha} \left[\frac{\gamma_1 (p\alpha)^{n_1-1}}{n_1!} + \frac{(p\alpha)^{n_2-1}}{n_2!} + \frac{\gamma_2 (p\alpha)^{n_3-1}}{n_3!} \right], \quad (5)$$

где

$$\gamma_1 = r_{n_1} / r_{n_2} \quad и \quad \gamma_2 = r_{n_3} / r_{n_2}.$$

Алгебраически решить это уравнение не представляется возможным. Можно, однако, произвести примерный численный расчет, который должен показать, в какой мере теоретическое уравнение способно передать экспериментальную картину.

На рис. 2 изображена теоретическая кривая удельной активности с эмпирически подобранными значениями $\gamma_1 = 0{,}05$ и $\gamma_2 = 3$. Для первого и второго максимумов получают значения n, совпадающие с опытом — 2 и 7, третий же максимум, для того чтобы он был достаточно четко отделен от второго, должен иметь $n = 14$, что также лежит довольно близко к экспериментальному максимуму ($n = 12$)—здесь трудно ручаться за сходимость, лучшую, чем в пределах двух атомов. Качественное сходство теоретической и экспериментальной картины очевидно. Сходство это имеет, однако, не только качественный, но и количественный характер потому, что отношение высот максимумов на теоретической кривой и на экспериментальной, например, для циклогексена и метиленциклогексана практически близки. Путем вариации констант активности различных активных центров можно добиться сильного видоизменения этой пятиэкстремальной кривой (3 максимума + 2 максимума), как это показано на рис. 3. Можно вытянуть вверх или уменьшить каждый максимум, слить два максимума в один и т. п. Поэтому сложная полиэкстремальная картина, видимо, может быть достаточно полно охвачена уравнениями теории активных ансамблей.

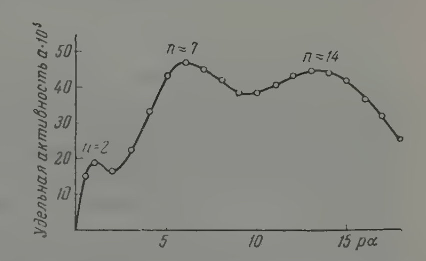


Рис. 2. Теоретически рассчитанная активность различных ансамблей

На основе полученных данных можно подойти к вопросу о физической природе этих максимумов, т. е. к более детальному выяснению строения активных центров гидрогенизации для всех трех максимумов.

Первый максимум отвечает наиболее элементарному универсальном центру гидрогенизации, состоящему из двух атомов платины. Он схемат

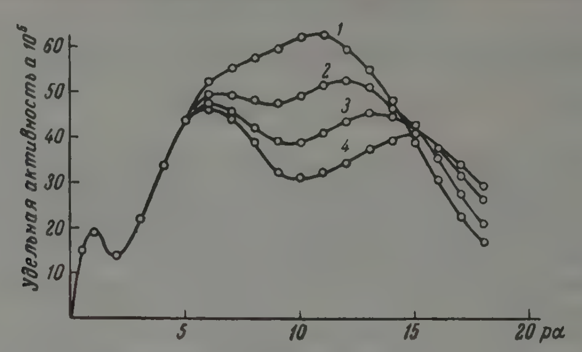


Рис. 3. Теоретически рассчитанная зависимость активности от степени заполнения: $1 - \gamma_2 = r_{13}/r_7 = 3$; $2 - \gamma_2 = r_{14}/r_7 = 3$; $3 - r_{15}/r_7 = 3$; $4 - r_{16}/r_7 = 3$; $\gamma_1 = r_2/r_7 = 0{,}05$ для всех кривых

чески изображен на рис. 4, на котором кружки символизируют атомы P С ростом степени заполнения к этой паре атомов пристраивается трети четвертый атом Pt и т. д., в результате чего раст плоско-центрированная грань платины. Вместе этим активность центра уменьшается и даже исче ет вовсе, потому что эта активность связана с нев сыщенным состоянием, именно: двух атомов плат ны — одного для адсорбции и активации связи C= а другого — для адсорбции водорода и активации связи H—H. К было показано одним из авторов [15], для каждого типа катализа суще вует оптимальная энергия адсорбционной связи — в данном случае св

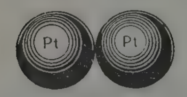


Рис. 4. Ансамбль Pt_2

зи Pt—H и Pt—C(H)—C(H)(H)—R. Для гидрогенизационного катали

$\varphi_{Pt-H(акт)} = 50-56$ *ккал* и $\varphi_{Pt-C\,(акт)} \approx 22$ *ккал*. Энергии связи, бл кие к оптимальным, осуществляются у двухатомного ансамбля пл тины. Пристройка следующих атомов и разрастание плоской грани уменьшают ненасыщенность ансамбля и сильно снижают энергию его связи φ_{Pt-H} и φ_{Pt-C} от оптимального значения. Поэтому после максимума, при переходе к большим степеням заполнения, происходит падение активности. Если бы эта пристройка атомов Pt в одной плоскости продолжалась и дальше, то было бы необъяснимо возникновение второго и третьего максимумов активности с Pt_7 и Pt_{12}. Для объяснения этого факта можно предположить, как это было сделано в работе Н. И. Кобозев Н.А. Решетовской [4], что при разрастании грани до пяти атомов Pt оста ные два атома из семи адсорбируются на этой частично построен грани, что им термодинамически выгодней, чем достраивать грань (рис Эта пара платиновых атомов, сидящая на подстилке в виде недостроен грани, и играет роль второго активного ансамбля Pt_7.

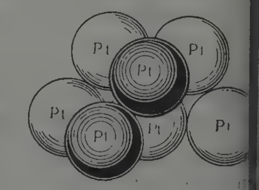


Рис. 5. Схематическое и бражение ансамбля Pt_7

Таким образом, и здесь каталитически активной структурой являе та же двойка платиновых атомов, но адсорбированная уже не на пове ности силикагеля, а на поверхности платиновой плоской грани. При д

нейшем увеличении заполнения происходит пристраивание атомов платины уже во втором слое. При этом повторяется та же картина: к двухатомному ансамблю, сидящему на платиновой грани, пристраивается третий, четвертый и т. д. атомы Pt, и его активность начинает исчезать. Это дает очередной минимум активности. Наконец, во втором этаже снова формируется участок грани из пяти атомов Pt, и новая двойка (в сумме это дает 12 атомов) с термодинамическим выигрышем снова адсорбируется на грани из пяти атомов, как это схематически показано на рис. 6.

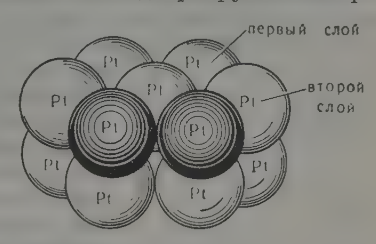


Рис. 6. Схематическое изображение ансамбля Pt_{12}

Таким образом, повторяется тот же цикл, и в третьем максимуме каталитически активным центром снова оказывается двойка, образующая третий слой атомов платины. В результате зародыш платины растет не только вдоль поверхности, но и по третьему измерению, причем в этом измерении всегда имеется стадия, состоящая из двух атомов платины, которые способны выполнять роль активного центра гидрогенизации.

Уравнения теории активных ансамблей позволили вычислить также абсолютную активность центра гидрирования (r_n). Величины (r_n) для изученных углеводородов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Состав акт. центра (n)	Абсолютная акт. единичного ансамбля	
	1-гептен	циклогексен и метилен-циклогексан
$[Pt_2[$	,756	0,228
$[Pt_7]$	5,48	2,6
$[Pt_{12}]$	8,86	5,28

Таблица 4

Состав акт. центра (n)	Активность в относит. единицах (степень активации)	
	1-гептен	циклогексен и метилен-циклогексан
$[Pt_2]$	1	1
$[Pt_7]$	7,25	11,4
$[Pt_{12}]$	11,7	23,1

Как видно из табл. 3 абсолютная активность единичного ансамбля возрастает с усложнением активного центра. Причем при переходе от двухатомного центра к семиатомному активность возрастает в 7—12 раз, а при переходе от семиатомного к двенадцатиатомному она увеличивается всего лишь в полтора-два раза. Абсолютная активность отдельных центров выражена в числе молекул водорода, вступающих в реакцию гидрирования за 1 сек. на одном активном центре.

В табл. 4 и на рис. 7 представлена относительная величина активности центров гидрирования циклогексена и 1-гептена. За единицу принята активность двухатомного платинового ансамбля, адсорбированного на силикагеле. Как видно из табл. 4 и рис. 7, при усложнении гидрогенизационного центра циклогексен как бы «обгоняет» 1-гептен по скорости гидрирования.

Возникает вопрос — как можно объяснить возрастание активности ансамбля при усложнении активных центров и с чем связано такое значительное расхождение в степенях ускорения для циклогексена и 1-гептена.

При первоначальном анализе экспериментальных данных нам представлялось, что возрастание активности может быть связано с наличием эффекта экранирования активных центров гидрируемыми молекулами.

Нами было проведено в связи с этим гидрирование этилена в жидкой фазе в условиях, аналогичных тем, в которых проводилось гидрирование 1-гептена. Опыты показали, что этилен на всех изученных активных центрах — двойке, шестерке или семерке и более сложном — двенадцатиатомном — гидрируется в 2—2,5 раза быстрее, чем 1-гептен.

Отсюда следует, что двухатомный ансамбль, адсорбированны на силикагеле, а также на платиновой грани, способен в одинако вой и сравнительно небольшой степени экранироваться 1-гептеном.

Таким образом, возможный эффект экранирования не объясняет на блюдаемое на опыте значительное возрастание активности и должен рас сматриваться как фактор второго порядка.

Возрастание активности центров гидрирования по мере их усложне ния, а также различие в степенях ускорения для циклогексена и 1-гептена может быть понято с точки зрения концепции, развиваемой Н. И. Ко бозевым и изложенной им в доклад на пленарном заседании 1-го межвузовског совещания по катализу 10 апреля 1958 г. [6].

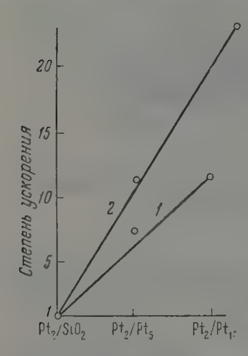


Рис. 7. Активность элементарного платинового ансамбля Pt_2: *1* — циклогексен, *2* — гептен-1

Согласно этой концепции энергия химическог в том числе гидрогенизационного, процесса в оп ределенном соотношении рекуперируется реше кой катализатора и затем используется для даль нейших активационных актов. Превращаемая ж молекула (или, точнее, продукт реакции) служи каналом, через который происходит рассеивани энергии в реакционный объем.

Таким образом, та доля энергии, которая р куперируется катализатором и идет на автоакти вирование его активных центров, в известной мер зависит от структуры и энергетических характер стик гидрируемой молекулы. Можно было бы ска зать, что чем в большей степени гидрированна молекула способна рассеивать энергию, тем сл бее наблюдается эффект автоактивирования. О сюда понятна большая активируемость центра нар стающей решеткой при гидрировании циклогексена по сравнению с 1-ге теном. Молекула циклогексана, для которой абсолютное значение энтр пии равно 71,28 энт. ед., очевидно, в меньшей степени способна рассеива энергию, чем молекула 1-гептана с энтропией, равной 92,45 энт. ед.

Следовательно, можно, по-видимому, считать, что автоактивируемос катализатора зависит не только от его свойств, но и от энтропийной хара теристики гидрируемой молекулы.

Эффект энергетической автоактивации центров за счет энергии реакци рекуперированной решеткой катализатора, делает понятным резкое во растание активности Pt_2 при переходе этого центра с поверхности инер ного носителя (силикагеля) на подстилку из 5—10 атомов платины, обр зующих одно-двухслойную элементарную кристаллическую грань ка лизатора. Резюмируя, следует подчеркнуть, что теория мультипл тов, в которой непосредственно связана структурная проблема, внес существенный вклад в гидрогенизационный катализ, впервые постав эту проблему. Вместе с тем приходится отметить, что структурные воп сы, как это видно из приведенных данных, получают в теории анса лей иное решение. Из анализа экспериментального материала не средственно вытекает, что структура молекулы в целом в первом п ближении не играет решающей роли при подборе активных центров ка лизаторов.

Выводы

1. Произведено сравнение активных центров при гидрировании в р творе этилового спирта при 25° С четырех углеводородов, отличающих углеродным скелетом и положением двойных связей: 1-гептена, ци логексена, метиленциклогексана и 1,3-циклогексадиена на сильно р веденных платиновых слоях, нанесенных на силикагель (0,001—0,02 м ноатомарного слоя).

2. По числу и положению максимумов удельной активности установле-о, что гидрирование идет на нескольких сортах активных центров, кото-ые, однако, совпадают для всех изученных углеводородов, а именно: Pt$_2$], [Pt$_{6-7}$] и [Pt$_{12}$] (последний центр появляется при сравнительно бо́ль-их степенях заполнения). Таким образом, структура гидрируемой моле-улы не играет решающей роли для строения активного центра.

3. На основе теории активных ансамблей теоретически рассчитана кри-ая удельной активности по степени заполнения для трех максимумов, орошо качественно совпадающие с экспериментальной кривой.

4. Дано объяснение возрастанию активности платинового ансамбля при сложнении активных центров на основе концепции Н. И. Кобозева [6], именно активированием катализатора за счет рекуперации энергии ре-кции гидрогенизации.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 30.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

. А. А. Баландин, Юбилейный сборник, посвященный XXX годовщине Великой Октябрьской революции. Изд-во АН СССР, т. 1, стр. 637; А. А. Баландин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 461.
. А. Н. Мальцев, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 29, 142, 1955.
. Л. А. Николаев, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 19, 48, 1945.
. Н. И. Кобозев, Н. А. Решетовская, Ж. физ. химии, 23, 388, 1949.
. А. А. Лопаткин, В. И. Шехобалова, В. П. Лебедев, Ж. физ. химии, 28, 2222, 1954.
. Н. И. Кобозев, Доклад на 1-м межвузовском совещании по катализу, Москва, 10 апреля 1958.
Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 19, 48, 1945.
Sabalitschka, Zimmermann, Ber., 63, 375, 1930.
В. М. Грязнов, Ю. П. Симанов, Л. К. Усова, А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 5, 79, 1949.
Д. В. Сокольский, К. И. Стендер, Ж. физ. химии, 25, 369, 1951.
А. Н. Мальцев, Т. В. Семенова, Н. И. Кобозев, Сообщение на 1-м межвузовском совещании по катализу, Москва, 1958.
Н. И. Щеглов, Д. В. Сокольский, Изв. АН КазССР, Сер. хим., № 5, 39, 193.
А. В. Бухман, Д. В. Сокольский, Изв. АН КазССР, Сер. хим., № 2, 64, 1948.
А. В. Фрост, Ю. П. Лапин, Вестн. МГУ, № 1, 95, 1946.
Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 31, 2162, 1957.

SOME STRUCTURAL PROBLEMS OF HYDROGENATION CATALYSIS. III

N. Mal'tsev, N. I. Kobozev, T. V. Semenova and *E. I. Karpova* (*Moscow*)

Summary

A comparison has been made of the active centers in the hydrogenation of four hydro-ons differing in the carbon skeleton and in the position of the double bonds; namely, ptene, cyclohexene, methylenecyclohexane and 1,3-cyclohexadiene, on highly rari-platinum layers on silica gel (0.001—0.01 monoatomic layer) in alcohol solution at C.

From the number and positions of the maxima of specific activities it has been con-ed that hydrogenation takes place on several types of active centers, that, however, ide for all the above hydrocarbons. These are [Pt$_2$], [Pt$_{6-7}$] and [Pt$_{12}$] (the last ap-ng at comparatively large degrees of surface coverage).

On the basis of the active ensemble theory the curve for the specific activity with ct to the degree of coverage has been calculated for three maxima, coinciding satis-rily with those of the experimental curve.

An interpretation has been presented of the increasing activity of a platinum ensemble increasing complexity of the active centers, based on the theory of N. I. Kobozev amely, autoactivation of the catalyst due to recuperation of the hydrogenation energy.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОКИСИ СВИНЦА

Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Фирсова и Е. П. Исакова

Литературные данные относительно качественной оценки летучест окиси свинца противоречивы. Ряд авторов [1—3] считает, что PbO замет но летит при едва видимом красном калении, по данным других [4—6 скорость испарения окиси свинца при этих температурах ничтожно мал В единственной работе Файзера [7] по количественному определению по тери веса платиновой лодочки с PbO, нагревавшейся в атмосфере инертн го газа, сделано всего три измерения, причем в очень узком интервале те ператур (100°). Методика измерений Файзера мало распространена и нед статочно проверена.

Мало изучен также вопрос об устойчивости окиси свинца при испарени Некоторые авторы [8] считают, что PbO теряет при нагревании кислоро Дамм и Краффт [9] наблюдали образование металлического зеркала п нагревании окиси свинца в вакууме; в то же время другие исследовате [10, 11] не обнаружили разложения PbO при нагревании до температ порядка 1750° С, что согласуется с теоретическими расчетами ряда авт ров [12, 13].

В настоящей работе измерение давления насыщенного пара твердой ок си свинца (массикот) проведено эффузионным методом Кнудсена и метод испарения в вакуум с открытой поверхности.

Экспериментальная часть

В работе использовались препараты, приготовленные осаждением гидроок свинца из растворов чистых перекристаллизованных солей свинца и прокаливан полученной гидроокиси при 600°. Эти препараты сод жали не менее 99,95% PbO. Полученное вещество яв лось ромбической модификацией окиси свинца.

Установка, на которой производились измерения методам Кнудсена и Лэнгмюра, описана ранее [14, Эффузионные камеры и керамические чашки с образц нагревались или токами высокой частоты или керам ской печкой с молибденовой спиралью (рис. 1). Наруж стальной чехол этой печи являлся одновременно и

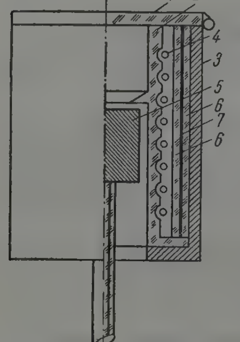


Рис. 1. Печь с молибденовой спиралью: 1 — крышка щитного стакана; 2 — внутренний кварцевый цил с перегородкой; 3 — стальной кожух, закрепленны приборе; 4 — молибденовая спираль; 5 — эффузио камера; 6 — кварцевые экраны; 7 — танталовый э

щитным цилиндром. До начала экспозиции камера поднималась до уровня внутре перегородки печи, при начале опыта камера поднималась вместе с печкой, и одно менно открывалась крышка защитного стакана. В случае индукционного нагрева предотвращения взаимодействия окиси свинца с металлами нагреватель изгот вался в виде листа молибденовой или танталовой фольги, помещенной между двой

стенками фарфорового или магнезитового цилиндра (рис. 2). Температура измерялась Pt — PtRh термопарой, прокалиброванной в приборе по точкам плавления Ag, Au, Cu. Для проверки правильности измерения температуры установка была прокалибрована измерением давления пара KCl.

В работе использовались никелевые, молибденовые, танталовые и платиновые эффузионные камеры, конструкции которых описаны ранее [15].

Проведенные опыты показали, что при нагревании окиси свинца в вакууме в металлических стаканах происходит разложение окиси с выделением металлического свинца, причем материалы, применявшиеся для изготовления стаканов, покрывались слоем соответствующей окиси. Для предотвращения взаимодействия окиси свинца с материалом камеры были сделаны керамические вкладыши в металлические стаканы камер, а диафрагмы предварительно покрывались слоем окиси свинца, циркония или бериллия. При проведении опытов в таких условиях в расчет брались результаты двух первых экспозиций, так как при проведении большего числа опытов окисное покрытие диафрагмы растрескивалось и пары PbO взаимодействовали с материалом диафрагмы. Несмотря на все предосторожности, эффузионная методика измерений не обеспечивала достаточной надежности результатов, и полученные данные (табл. 1) имели очень боль-

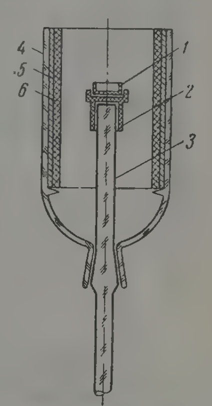


Рис. 2. Нагревательный блок: *1* — керамическая тарелочка с образцом; *2* — держатель тарелочки; *3* — кварцевая подставка; *4* — кварцевый наружный кожух печи; *5* — танталовая и молибденовая фольга

Таблица 1

Скорости испарения и давления насыщенного пара твердой окиси свинца по данным эффузионных опытов

T, °K	Площадь эффузионного отверстия, $см^2$	Время опыта, секунды	Вес конденсата, г	Скорость испарения, г/$см^2$ сек	P, мм рт. ст.	lg P (мм рт. ст.)
1511	$3{,}36\cdot10^{-3}$	900	$2{,}08\cdot10^{-2}$	$6{,}877\cdot10^{-3}$	$2{,}682\cdot10^{-1}$	$\bar{1},4284$
1117	$3{,}36\cdot10^{-3}$	1200	$1{,}14\cdot10^{-2}$	$2{,}827\cdot10^{-3}$	$1{,}084\cdot10^{-1}$	$\bar{1},0350$
1121	$9{,}73\cdot10^{-4}$	5400	$1{,}08\cdot10^{-2}$	$2{,}053\cdot10^{-3}$	$7{,}882\cdot10^{-2}$	$\bar{2},8966$
1029	$9{,}73\cdot10^{-4}$	7320	$6{,}70\cdot10^{-3}$	$9{,}410\cdot10^{-4}$	$3{,}470\cdot10^{-2}$	$\bar{2},5403$
1091	$9{,}73\cdot10^{-4}$	2700	$8{,}70\cdot10^{-3}$	$3{,}310\cdot10^{-3}$	$1{,}250\cdot10^{-2}$	$\bar{2},0969$
1106	$9{,}73\cdot10^{-4}$	2340	$1{,}50\cdot10^{-2}$	$6{,}590\cdot10^{-4}$	$2{,}520\cdot10^{-1}$	$\bar{1},4014$

шой разброс, поэтому пришлось провести опыты по испарению вещества в вакууме с открытой поверхности, что дало возможность измерить давление пара окиси свинца при более низких температурах, в условиях, исключающих восстановление PbO металлами. Опыты по методу Лэнгмюра проводились на тех же вакуумных установках, что и эффузионные измерения. При проведении опытов по методу Лэнгмюра спрессованные образцы окиси свинца помещались в чашки, изготовленные из BeO, Al_2O_3 или стеатита. В остальном методика эксперимента ничем не отличалась от эффузионной методики.

Рентгеновский анализ, проведенный для остатка вещества в чашках, показал, что вещество после многократных опытов не изменяло своего состава. По данным рентгеноструктурного анализа конденсат представлял

собой ромбическую модификацию окиси свинца, но, поскольку в некоторы опытах среди массы светло-желтых кристаллов в конденсате были замет- ны следы вещества серого цвета, были сделаны дополнительные анализ на содержание металлического свинца конденсате, которые дали отрицательны результаты: ртуть не извлекала металли- ческого свинца из конденсата. Можн предположить, что сероватый налет являл- ся или закисью свинца (Pb_2O) или загряз- нениями из деталей печи и чашек. Появ- ление вещества серого цвета в конденсат было весьма редким и не сказывалось су- щественным образом на результатах изме- рения давления пара.

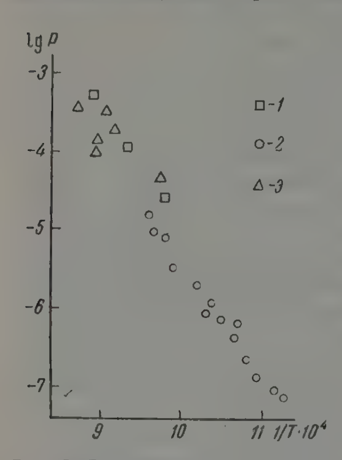


Рис. 3. Зависимость давления насыщенного пара твердой окиси свинца от температуры: *1* — данные [7]; *2*, *3* — наши данные (метод Лэнгмюра —*2*, метод Кнудсена—*3*)

Количество вещества, испарившегося в вакуум, определялось анализом конден- сата, собранного на охлаждаемой жидки азотом поверхности стеклянного прием- ника. Конденсат смывался с приемник разбавленной азотной кислотой и посл упаривания раствора и прокаливани сухого остатка в платиновых тиглях концентрированной серной кислотой взве шивался в виде $PbSO_4$. Результаты весово го анализа проверялись йодометрически титрованием. По количеству вещества, ис парившегося с открытой поверхности вакуум, рассчитывались скорости испарения и давления паров. Эти ве личины приведены в табл. 2 и на рис. 3 сопоставлены с данными [7].

Таблица 2

Скорости испарения и давление насыщенного пара твердой окиси свинца по дан ным опытов по испарению с открытой поверхности

T, °K	Вес конденсата, *г*	Площадь, *см*²	Время опыта, секунды	Скорость испарения, *г/см² сек*	P, *мм* рт. ст.	lg P (*мм* рт. ст.
887	$2,28\cdot10^{-3}$	$1,96\cdot10^{-1}$	5400	$2,154\cdot10^{-6}$	$7,358\cdot10^{-5}$	$\bar{5},8668$
896	$1,98\cdot10^{-3}$	$1,96\cdot10^{-1}$	5400	$1,871\cdot10^{-6}$	$6,420\cdot10^{-5}$	$\bar{5},8075$
916	$2,01\cdot19^{-3}$	$1,96\cdot10^{-1}$	3600	$2,849\cdot10^{-6}$	$9,895\cdot10^{-5}$	$\bar{5},9954$
926	$3,50\cdot10^{-3}$	$1,96\cdot10^{-1}$	3600	$4,960\cdot10^{-6}$	$1,732\cdot10^{-4}$	$\bar{4},2385$
935	$6,20\cdot10^{-3}$	$1,96\cdot10^{-1}$	1800	$1,757\cdot10^{-5}$	$6,165\cdot10^{-4}$	$\bar{4},7899$
939	$6,50\cdot10^{-3}$	$1,96\cdot10^{-1}$	3600	$9,212\cdot10^{-6}$	$3,288\cdot10^{-4}$	$\bar{4},5103$
952	$1,02\cdot10^{-3}$	$1,96\cdot10^{-1}$	3600	$1,446\cdot10^{-5}$	$5,118\cdot10^{-4}$	$\bar{4},7091$
955	$2,90\cdot10^{-3}$	$1,96\cdot10^{-1}$	3600	$4,110\cdot10^{-6}$	$1,457\cdot10^{-4}$	$\bar{4},1634$
964	$7,81\cdot10^{-3}$	$1,96\cdot10^{-1}$	1800	$2,214\cdot10^{-5}$	$7,889\cdot10^{-4}$	$\bar{4},8970$
973	$6,03\cdot10^{-3}$	$1,96\cdot10^{-1}$	1800	$1,709\cdot10^{-5}$	$6,116\cdot10^{-4}$	$\bar{4},7865$
980	$1,21\cdot10^{-2}$	$1,96\cdot10^{-1}$	1380	$4,467\cdot10^{-5}$	$1,604\cdot10^{-3}$	$\bar{3},2051$
1014	$2,62\cdot10^{-2}$	$1,96\cdot10^{-1}$	1980	$6,741\cdot10^{-5}$	$2,464\cdot10^{-3}$	$\bar{3},3914$
1023	$5,06\cdot10^{-2}$	$1,96\cdot10^{-1}$	1500	$1,719\cdot10^{-4}$	$6,308\cdot10^{-3}$	$\bar{3},7999$
1037	$7,91\cdot10^{-2}$	$1,96\cdot10^{-1}$	2160	$1,866\cdot10^{-4}$	$6,892\cdot10^{-3}$	$\bar{3},8383$
1043	$7,53\cdot10^{-2}$	$1,96\cdot10^{-1}$	1200	$3,197\cdot10^{-4}$	$1,185\cdot10^{-2}$	$\bar{2},0737$

По методу наименьших квадратов было получено следующее уравн ние, выражающее зависимость давления насыщенного пара окиси свин от температуры:

$$\lg P\,(am) = 7,8339 - 1,332\,/\,T;$$

отсюда

$$\Delta H^0_{950} = 62{,}18 \ ккал / моль.$$

Уравнение получено для экспериментальных результатов опытов по испарению с открытой поверхности образца PbO. Данные эффузионного етода не обрабатывались таким образом из-за большого их разброса. Завышение величин давления пара, полученных по эффузионному методу, бъясняется прежде всего возможностью растрескивания окисного покрытия диафрагмы при неудачном его изготовлении при первой же экспоиции, последующим взаимодействием PbO с материалом диафрагмы с бразованием металлического свинца и улетучиванием Pb из камеры.

Хорошее совпадение ряда результатов эффузионных опытов с резульатами метода Лэнгмюра позволяет предполагать, что коэффициент коненсации окиси свинца на твердой кристаллической поверхности PbO лизок к единице.

Из данных по давлению пара PbO и термодинамических потенциалов, редоставленных нам ИГИ АН СССР, были рассчитаны теплоты испарения еличины которых приведены в табл. 3. Полученные значения теплот суб-

Таблица 3

Теплоты сублимации окиси свинца при 0°K (метод Лэнгмюра)

T, °K	$\lg P(ат)$	$\Delta\Phi$ *	$\Delta H^0_0/T$ (°K)	ΔH^0_0, ккал/моль	$\Delta H^0_0 - \Delta H^0_0$, ккал/моль
887	7,0140	39,291	71,3843	63,3178	0,745
896	7,0734	39,260	71,6246	64,1760	0,113
916	6,8864	39,192	70,6968	64,758	0,436
926	6,6423	39,159	69,5515	64,405	0,083
935	6,0909	39,127	66,9965	62,642	1,680
939	6,3705	39,113	68,2619	64,098	0,224
952	6,1717	39,069	67,3082	64,077	0,245
955	6,7174	39,059	69,7951	66,654	2,332
964	5,9838	39,028	66,4075	64,017	0,046
973	6,0943	38,997	66,8821	65,077	1,013
980	5,6757	38,972	64,9419	63,643	0,262
1014	5,4894	38,859	63,9748	64,870	1,965
1023	5,0810	38,827	62,0756	63,503	0,402
1073	5,0426	38,780	61,8525	64,141	0,236
1043	4,8071	38,759	50,7546	63,367	0,538
			Среднее	63,984	±0,512

Таблица 4

Теплоты сублимации окиси свинца, вычисленные из данных по давлению пара [7]

T, °K	$-\lg P(ат)$	$\Delta\Phi$ *	$\Delta H^0_0 / T$(°K)	ΔH^0_0, ккал/моль	$\Delta H^0_0 - \Delta H^0_0$, ккал/моль
1023	4,5797	38,8270	59,7819	61,1569	0,2969
1073	3,9776	38,6575	56,8574	61,0080	0,1480
1123	3,3245	38,5865	53,7981	60,4163	0,4447
			Среднее	60,8600	±0,7405

ации PbO отличаются более чем на 2 *ккал/моль* от величин, рассчитанх нами из данных Файзера по давлению пара окиси свинца (табл. 4)

и, по-видимому, являются более надежными, так как не имеют заметног хода с температурой, в то время как значения ΔH_0^0, вычисленные из дав ных [7], даже в очень узком температурном интервале имеют значитель ный ход.

Выводы

1. Давление пара твердой окиси свинца измерено эффузионным методо Кнудсена и методом испарения с открытой поверхности. Для резуль татов опытов по методу Лэнгмюра дано уравнение, характеризующе зависимость $\lg P$ от $1/T$.

2. Рассчитаны величины теплот сублимации окиси свинца при 95 и 0° К.

3. Показано, что коэффициент конденсации окиси свинца близо к единице.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 4.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. I. W. Mott, Trans., Amer. Electrochem. Soc., 34, 266, 1919.
2. C. Leughlic, Z. phys. Chem., 50 219, 1904.
3. T. Hogg, J. Soc. Chem. Ind., 8, 674, 1889.
4. F. Dewey, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 64, 601, 1920.
5. E. Koglmeyer, Mettal. Erz, 10, 489, 1913.
6. F. Doelz, W. Fraumann, Met., 4, 289, 1907.
7. E. Feiser, Metal. Erz., 26, 269, 1929.
8. G. Beiley, W. Hopkins, Chem. News, 61, 117, 1890.
9. F. Damm, F. Krafft, Ber., 40, 4775, 1907.
10. T. Carnelly, Walker, J. Chem. Soc., 53, 59, 1888.
11. A. Read, J. Chem., 65, 313, 1894.
12. W. Shahl, Met., 4, 682, 1907.
13. S. Glasston, J. Chem. Soc., 119, 1914.
14. Ю. А. Приселков, Ан. Н. Несмеянов, Докл. АН СССР, 95, 12 1954.
15. Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Белых, Ж. физ. химии, 34, 841, 1960.

MEASUREMENT OF THE SATURATED VAPOR PRESSURE OF LEAD OXIDE

***An. N. Nesmeyanov*, *L. P. Firsova* and *E. P. Isakova* (*Moscow*)**

Summary

The vapor pressure of solid lead oxide has been measured by Knudsen's effusion thod and by the method of vaporization from an open surface. For the experimental res obtained by means of Langmuir's method an equation has been presented, correla $\lg P$ and $1/T$. The heats of sublimation of lead oxide at 950° and 0° K have been calc ted. It has been shown that the condensation coefficient of lead oxide approaches ui

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV *1960* *№ 6*

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

Ф. Г. Эльдаров

В работе [1] были приведены результаты измерения теплопровод-
ности растворов солей в метаноле и в ацетоне в зависимости от концентра-
ции при 25°. С целью выяснения тепловых свойств неводных растворов
лектролитов потребовалось, во-первых, не ограничиваться двумя рас-
ворителями, во-вторых, расширить температурный диапазон исследова-
ия теплопроводности и, в-третьих, ввиду почти полного отсутствия
итературных данных по теплоемкости неводных растворов солей, прове-
ти измерения теплоемкости ряда систем. Измерение теплоемкости в основ-
ом преследовало цель проверить наличие связи между теплопроводно-
тью и равновесными параметрами состояния электролита.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка и методика измерения теплопроводности довольно
одробно были рассмотрены в работах [1—4], и поэтому нет необходимости на них
новь останавливаться.

Для измерения теплоемкости растворов солей пользовались методикой, которая
свое время была использована для измерения теплоемкости бинарных жидкостей
критической области [5].

Калориметр состоит из сосуда Дьюара *1* емкостью 350 *см*³ (рис. 1). Сверху сосуд
крывается стаканчиком из меди толщиной 1 *мм*. С целью герметизации стакан и со-
уд уплотнялись резиновой камерой *2*. Через ста-
анчик проходят две трубки *3* из нержавеющей
тали диаметром 3 *мм*, посеребренные с наруж-
ой стороны. Они играют роль чехлов для термо-
ары и для нагревательного элемента.

Мотор *4* постоянного тока с регулятором ско-
сти и присоединенная к нему кварцевая мешал-
обеспечивали быстрое достижение температур-
го равновесия в калориметрической системе.
агреватель изготовлялся в виде спирали из
нстантановой проволоки диаметром 0,15 *мм* и
мещался в одной из трубок *3*. Для лучшего теп-
вого контакта с исследуемой системой в трубки *3*
ливалось в небольшом количестве ваку-
ное масло. Медно-константановые термопары
меряли разность температуры до и после на-
ева калориметрической системы. Дифференци-
ьная термопара обеспечивала контроль равен-
ва температуры раствора и термостатной воды
время измерения. Все выводные провода, поме-
нные в трубках, были изолированы, и трубки
оходили через слой термостатирующей воды.

Перемешивание воды в термостате осуще-
влялось мотором *5* со скоростью 3000 об/мин.
присоединенной к нему мешалкой с двумя про-
ллерами. Нагрев термостатной воды и регули-
вка скорости нагрева осуществлялись автотрансформатором ЛАТР-1 вручную.
лаждение термостата производилось проточной водой, циркулировавшей через
дный змеевик *6*.

Рис. 1. Конструкция калориметрической установки

Низкоомный гальванометр, соединенный последовательно в цепи дифференциаль-
й термопары имел чувствительность $8 \cdot 10^{-9}$ А/*мм* с внутренним сопротивлением
Ω. Отклонение от нулевого положения зайчика гальванометра не превосходило
мм во время нагрева исследуемого раствора в калориметре. Таким образом, регули-
вка температуры термостатной воды производилась с точностью ±0,03°.

Калориметр такой конструкции имеет достаточную адиабатичность и прост в о[б]ращении.

Искомая теплоемкость определялась из соотношения

$$C_p = \frac{\frac{\Delta Q}{\Delta T} - A}{m},$$

где ΔQ — количество тепла, подведенного к системе во время нагрева t; ΔT — ра[з]ность температур до и после нагрева; m — масса раствора в калориметре; A — по[с]тоянная калориметра. ΔQ определяется по формуле $\Delta Q = 0{,}2390\ I\,Ut$, где I — сил[а] тока, U — разность потенциалов на концах нагревателя. Сила тока I и разность по[]тенциалов U определялись потенциометрическим методом с ошибкой 0,1%. Врем[я] измерялось секундомером. Постоянная калориметра A определялась по значени[ю] теплоемкости дистиллированной воды. Теплоемкость воды достаточно хорошо изучен[а] и достоверные результаты приведены в справочнике [6]. Постоянная калориметра о[п]ределялась в интервале температур 20—40°, и при этом ее значение оставалось постоян[]ным в пределах точности ее определения; $A = 21{,}6 \pm 0{,}8$ *кал/град.*

Расчет относительной ошибки определения теплоемкости производился по соот[]ношению:

$$\frac{\Delta C_p}{C_p} = \frac{1}{1-\varphi}\frac{\Delta(\Delta Q)}{\Delta Q} + \frac{1}{1-\varphi}\cdot\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} + \frac{\varphi}{1-\varphi}\frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta m}{m}, \quad (1)$$

где $\varphi = A\,\Delta T/Q$ — так называемая степень совершенства калориметра.

Относительная ошибка в определении сообщенного количества тепла $\Delta(\Delta Q)/\Delta Q$ составляет 0,3%. Учитывая ошибку за счет потерь тепла через стенку за время изм[е]рения одного опыта (~20 мин.) получаем в итоге 0,5%.

Относительная ошибка в определении величины изменения температуры (0,7[°]) составляет 0,5%.

Относительная ошибка в определении постоянной калориметра составляет 4%. Однако вследствие высокой степени совершенства калориметра ($\varphi = 0{,}1$) ее доля [в] определении теплоемкости значительно ниже.

Относительная ошибка в определении массы раствора составляет 0,01%.

Таким образом, согласно формуле (1) общая относительная погрешность в опр[е]делении теплоемкости для веществ малой теплоемкости (~0,2 *кал/г·град.*) соста[в]ляет 2%.

Ошибки, вносимые в значение теплоемкости за счет неточности в определении те[м]пературы и давления (ошибки отнесения), пренебрежимо малы. Это объясняется те[м], что значение теплоемкости в исследуемой области мало меняется от упомянутых пар[а]метров.

Теплота, выделяемая мешалкой, определялась следующим образом. После дост[и]жения температурного равновесия в калориметрической системе включался мотор, приводящий в движение мешалку. Измеряя в равные интервалы времени (10 ми[н.]) прирост температуры системы, можно оценить количество тепла, выделяемого меша[л]кой. Мощность выделяемого тепла мешалкой менялась в зависимости как от раствор[и]теля, так и от концентрации растворенной в ней соли, что объясняется изменени[ем] вязкости исследуемой системы. Поэтому после каждого наполнения калориметра ра[с]твором снималась кривая прироста температуры от времени работы мешалки. За вр[е]мя калориметрического измерения (15 мин.) теплота, выделяемая мешалкой, составл[я]ла 0,7% от общего подводимого тепла. Если обозначить прирост температуры калор[и]метрической системы за счет работы мешалки в течение одного измерения через [δt,] то вычислительная формула примет вид:

$$C_p = \frac{\frac{\Delta Q}{\Delta T - \delta t} - A}{m}.$$

Результаты эксперимента. В настоящей работе п[ри]водятся результаты экспериментальных исследований теплопроводно[сти] растворов солей $NaBr$, NaJ, KJ, $CaCl_2$, CdJ_2, NH_4NO_3, $SbCl_3$ в метило[вом] спирте, NaJ, $ZnCl_2$, KOH, CdJ_2, $Ca(NO_3)_2$ в этиловом спирте, NaJ в изоа[ми]ловом спирте, $SbCl_3$ в бензоле, $SbCl_3$, $ZnCl_2$ и CdJ_2 в ацетоне при различн[ых] температурах в зависимости от концентрации (табл. 1).

Результаты измерения теплоемкости неводных растворов солей по[ме]щены в табл. 2.

Растворы солей готовились из реактивов марки «х. ч.» и «ч.д.а». О[со]бое внимание было уделено методике приготовления безводных, су[хих] реактивов [7]. Обычно готовился раствор солей высокой концентрац[ии]

Таблица 1

Растворитель и соль	Весовая концентр. соли, %	Плотность, г/см³	Температура, °C	Теплопроводность*
	0	$d_4^{20}=0,7923$	25	180
			40	175
			60	171
			70	165
	9,95	$d_4^{29}=0,8526$	25,4	179
			40,8	177
			63,0	173
Метиловый спирт NaJ	19,5	$d_4^{27}=0,9266$	25,1	180
			41,0	176
			60,5	175
	40,2	$d_4^{26}=1,1296$	25,2	179
			39,0	178
			60,0	176
			25,2	180
	57,6	$d_4^{27}=1,3635$	59,5	177
			25,0	179
			40,4	175
			62,0	169
Метиловый спирт KJ	4,85		26	178
	9,5	$d_4^{28}=0,8541$	41,5	175
			59	174
			25,1	175
	13,6	$d_4^{27}=0,8850$	40,0	173
			50,4	173
			60,0	171
Метиловый спирт	4,5		25,2	186
			42,1	182
			58,3	179
NH_4NO_3	9,6	$d_4^{27}=0,8302$	25	191
			39,4	189
			60	187
			25,2	197
	15,1	$d_4^{26}=0,8580$	41,0	196
			59,5	193
Этиловый спирт	0		15,0	153
			25,0	150
			40,0	145
			60,0	140
$Ca(NO_3)_2$	5,0		15,4	153
			25,1	154
			41,2	150
			59,4	146
	13,2		15,8	161
			24,3	159
			41,0	156
			62,0	151
	22,4		15,1	169
			24,8	166
			40,5	162
			61,3	158
	26,0		15,3	175
			25,1	173
			40,2	170
			60,0	167
	8,75	$d_4^{25}=0,8592$	24,2	160
			39,4	158
			61,0	152

Растворитель и соль	Весовая концентр. %	Плотность, г/см³	Температура, °C	Теплопроводность*
	4,0	$d_4^{29}=0,8036$	26	182
			40	180
			61	174
			25,1	185
	7,8	$d_4^{30}=0,8464$	41,0	181
			60,5	179
Метиловый спирт	12	$d_4^{30}=0,8867$	25,2	189
			40,7	186
			60,2	183
			25,3	191
	16	$d_4^{28}=0,9240$	40,1	188
			59,2	186
			25	194
	20,5	$d_4^{29}=0,9577$	60,9	179
	4,9	$d_4^{29}=0,8160$	35,2	180
			41,0	174
			51,0	172
Метиловый спирт NaBr			25	179
	10,2	$d_4^{26}=0,8647$	40	174
			52	173
			25,2	179
			42,2	174
	14,1	$d_4^{26}=0,8912$	53,4	172
Этиловый спирт	8,1	$d_4^{27}=0,8448$	25,3	151
			48,2	148
			60,3	145
			70,0	143
			25,2	149
	13,9	$d_4^{27}=0,8930$	40,0	145
			60,1	144
			73,0	141
			24,2	145
	22,8		41,5	143
	32,4		73,7	141
		$d_4^{25}=1,0690$	25	143
			39,4	142
			50,4	141
			73,1	140
	9,65	$d_4^{24}=0,8635$	25,3	153
Этиловый спирт			40,0	151
			60,3	146
			70,2	145
	18,3	$d_4^{24}=0,9330$	24,5	153
			43,2	152
			61,2	149
$ZnCl_2$			73,0	147
	26,2	$d_4^{23}=1,0139$	25,1	154
			42,2	151
			60,7	150
			72,3	149
	34,1	$d_4^{26}=1,0935$	25,0	154
			40,3	152
			60,5	151
			73,0	149
	41,0	$d_4^{25}=1,1864$	25,1	154
			40,2	154
			60,3	152
			69,8	151
	0		25,0	118
			40,0	116
			60,0	113
			80,0	112

* Единица измерения теплопроводности — $10^3 \frac{ккал}{м.\ час\ °C}$

Таблица 1 (*продолжение*)

Растворитель и соль	Весовая концентр. соли, %	Плотность, г/см³	Температура, °С	Теплопроводность
Этиловый спирт KOH	14,2		24,2	165
			42,0	162
			60,3	158
	18,6	$d_4^{26}=0{,}9416$	25,0	167
			41,3	162
			61,3	160
	10,1	$d_4^{25}=0{,}8657$	25,8	147
			40,3	143
			60,1	141
			76,0	139
	18,6	$d_4^{25}=0{,}9387$	25,2	143
Этиловый спирт CdJ_2			40,7	141
			60,0	138
			76,0	136
	30	$d_4^{28}=1{,}0635$	25,1	138
			42,0	135
			61,0	133
			76,0	131
	37,5	$d_4^{29}=1{,}1574$	25,2	132
			42,0	128
			76,4	126
	43,5	$d_4^{24}=1{,}2601$	24,0	129
			40,0	127
			61,3	125
	50,0	$d_4^{29}=1{,}3741$	25,0	122
			41,0	122
			60,3	119
			76,2	118
	0		25	139
			40	133
			50	128
	4,5	$d_4^{29}=0{,}8132$	25,3	139
			40,0	135
			51,5	129
	15,3		24,3	139
			41,0	136
Ацетон $ZnCl_2$			51,0	132
	20,6	$d_4^{29}=0{,}9586$	29	139
			42,3	136
			52,0	133

Растворитель и соль	Весовая концентр. %	Плотность, г/см³	Температура, °С	Теплопроводность
Изомиловый спирт NaJ	4,3		24,5	118
			60,0	114
			81,0	113
	10		25,6	118
			60,2	113
			80,1	110
	15,4	$d_4^{29}=0{,}9108$	25,0	115
			40,3	113
			61,0	113
			80,5	114
	0		25	126
			40	123
			60	120
			80	114
	10	$d_4^{27}=0{,}9346$	23,6	123
Бензол			40,3	120
			60,5	115
			80,4	111
	19,8	$d_4^{26}=1{,}0096$	24	122
			40	118
$SbCl_3$			61	115
			80	111
	29,8	$d_4^{28}=1{,}0984$	25,1	119
			41,2	116
			61,3	113
			82,0	108
	10	$d_4^{27}=0{,}8516$	25	113
			42	132
			55	128
	19,3	$d_4^{26}=0{,}9264$	25	134
			41	129
			69,7	127
Ацетон $SbCl_3$	42	$d_4^{26}=1{,}1615$	25,1	130
			43,5	128
			60,5	123
	51,6		25,0	129
			41,0	124
			62,0	122
	61,5	$d_4^{27}=1{,}4661$	25,5	126
			42,0	123
			60,0	120

а затем разбавлялся до необходимой концентрации. Плотность растворо[в] определялась пикнометрическим методом.

В работах А. Ф. Капустинского и И. И. Рузавина [8] было показано, что для водных растворов утверждение ряда авторов о зависимости коэффициентов теплопроводности концентрации в весовых процентах является грубым приближением, и ими была установлена линейность изменения теплопроводности с молярной концентрацией. Это подтверждается в нашей работе. Из рис. 2 видно, что теплопроводность системы метанол — CdJ_2 и метанол — $SbCl_3$ линейно зависит от молярной концентрации. Однако для небольших концентраций в пределах точности 1% полученны[е] результаты позволяют рассматривать их линейность в отношении весово[й] концентрации.

Экспериментальные результаты, прриведеные в табл. 1, убеждают на[с] в том, что влияние растворенной соли на теплопроводность раствора, та[к]

ке как в случае водных растворов лектролитов [8—10], относительно ало. Вероятный механизм этих явений будет нами рассмотрен в следующей нашей работе.

Измерение теплопроводности неодных растворов солей при различых температурах (табл. 1) показало аличие допустимой аналогии с температурной зависимостью водных астворов солей, исследуемых Ридеэм [11].

Температурный коэффициент телопроводности водных и неводных астворов солей вплоть до больших онцентраций хорошо согласуется температурными коэффициентами истых растворителей. Этот эксперинтальный факт позволяет определить зависимость теплопроводности астворов от температуры по данным мпературной зависимости теплоороводности растворителя.

В табл. 2 приведены эксперименльные результаты по теплоемкости водных растворов солей, в небольом интервале температур (20—30°). еобходимость в постановке экспемента по C_p была обусловлена м, что надо было проверить некорые теоретические выводы, которые оминались в предыдущей работе]. Тогда теплоемкость раствора ределялась расчетным путем по плоемкости растворителя и соли, едполагая при этом аддитивность личины теплоемкости. Полученные зультаты показали, что в определенных условиях такое предположее удовлетворительно для расчетов. сспериментальные результаты по плоемкости для систем метанол — J_2, метанол—$SbCl_3$ и ацетон—$SbCl_3$ клоняются от свойств аддитивности весовых концентрациях в сторону еньшения. Наибольшее отклонение плоемкости от аддитивного хода ло обнаружено для системы мета—CdJ_2 при 57 % вес. концентрации оставляет 15 %. Для теплоемкости темы метанол — $SbCl_3$ максималь- отклонение составляет 4 % при % вес. концентрации.

Для систем метанол — NH_4—NO_3 концентрации насыщения 15 %) измеренное значение теплоости на 5 % ниже значе- теплоемкости, найденной по

Таблица 2

Теплоемкость неводных растворов электролитов

t, °C	Метанол — CdJ_2					Метанол — $SbCl_3$				Метанол—NH_4NO_3				Ацетон — $ZnCl_2$			Ацетон — $SbCl_3$				
	Концентрация соли, вес. %					Концентрация соли, вес. %				Концентрация соли, вес. %				Концентрация соли, вес. %			Концентрация соли, вес. %				
	0	10,8	22,4	36,7	55,8	21,4	41,8	59,3	77,5	6	9,2	15	0	5,8	12	20	10	19,3	25	42	53,5
20	0,595	0,540	0,458	0,368	0,246	0,482	—	—	0,230	—	0,580	0,570	0,509	—	0,468	0,406	0,465	0,428	0,405	0,335	0,310
21	0,595	0,540	0,455	0,368	0,246	0,246	—	0,324	0,0231	—	0,581	0,570	0,509	—	0,468	0,406	0,465	0,428	0,406	0,338	0,312
22	0,595	0,540	0,455	0,368	0,247	0,483	0,384	0,324	0,231	0,597	0,583	0,570	0,509	0,488	0,468	0,406	0,467	0,428	0,406	0,338	0,312
23	0,598	0,542	0,455	0,370	0,248	0,484	0,384	0,325	0,231	0,597	0,583	0,570	0,509	0,490	0,470	0,406	0,468	0,430	0,406	0,338	0,312
24	0,598	0,542	0,456	0,370	0,248	0,485	0,384	0,325	0,231	0,598	0,583	0,570	0,514	0,490	0,470	0,406	0,468	0,430	0,410	0,338	0,315
25	0,598	0,542	0,456	0,370	0.248	0,485	0,390	0,325	0,232	0,597	0,584	—	0,514	0,492	0,470	0,406	0,468	0,430	0,410	0,338	0,315
26	0,598	—	0,455	0,371	0,249	0,486	0,392	0,325	0,232	0,597	0,584	—	0,520	0,492	0,470	0,406	0,468	0,430	0,410	0,338	0,315
27	—	—	0,455	0,371	0,249	0,486	0,392	0,326	0,232	0,597	0,584	—	0,520	0,492	0,472	0,410	0,468	0,430	0,410	0,338	0,315
28	—	—	0,456	0.371	0,242	0,486	—	—	—	—	—	—	0,520	0,492	0,472	0,410	0,470	0,430	0,410	0,340	0,315

расчетным путям. Результаты измерения теплоемкости для систем этилового спирта (99,3%) — $ZnCl_2$ дают уменьшение теплоемкости аддитивного хода на величину 5%, начиная с 20%-ной концентраци соли [12].

Исследование водных и неводных растворов солей дает линейный х зависимости теплопроводности от молярной концентрации (*моль/л*). силу ограниченности раствор мости солей почти во всех раств рителях ход теплопроводнос всегда обрывается при определе ной концентрации, что не позвол ет экспериментально определи теплопроводность солевой сист мы. Однако эту задачу можно р шить, экстраполируя линейны ход теплопроводности водного неводного растворов какой-нибуд соли до их пересечения (рис. 3 Найденные таким путем значени теплопроводности, по-видимом надо отнести к теплопроводнос соли в переохлажденном состо нии. Для солей NaJ, $ZnCl_2$, Na и KJ получены значения тепл

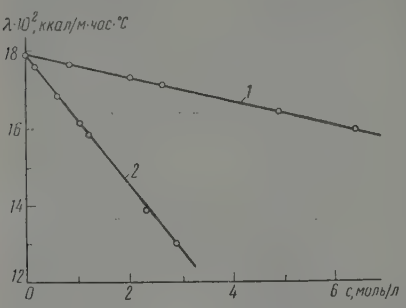


Рис. 2. Зависимость теплопроводности систем от молярной концентрации при 25° С: *1* — метанол — $SbCl_3$; *2* — метанол — CdJ_2

проводности $\lambda_п$ соответственно равные 0,110; 0,150; 0,130 и 0,0 (в единицах *ккал/м·час* °С). Знание величины $\lambda_п$ для каждой соли поз ляет вычислять теплопроводность как водных, так и неводных раствор солей по формуле:

$$\lambda_э = \lambda_0 + (\lambda_0 - \lambda_п)\frac{c_э}{c_ж},$$

где $\lambda_э$ и λ_0 — теплопроводность электролита и растворителя, $c_ж$ — лярная концентрация расплава (т. е. $c_ж = 1000\rho_ж / M$), $c_э$—молярн концентрация раствора. Необходимые для расчета значения плотно расплава брали из работы [13].

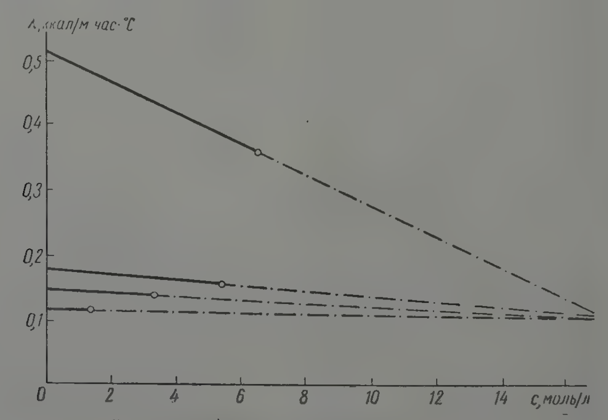


Рис. 3. Графический метод нахождения величины $\lambda_п$ для соли

Входящие в соотношение (2) постоянные величины $\lambda_п$ и $c_ж$, хотя ределяются относительно большими ошибками (соответственно 10 и

но их влияние в определении $\lambda_э$ намного меньше из-за малости отношения $c_э/c_ж$.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность проф. Х. И. Амирханову за руководство работой.

Выводы

1. Измерена теплопроводность растворов солей NaBr; NaJ, KJ, CdJ_2, $CaCl_2$, NH_4NO_3, $SbCl_3$ в метиловом спирте, $ZnCl_2$, KOH, CdJ_2, NaJ, $Ca(NO_3)_2$ в этиловом спирте, NaJ в изоамиловом спирте, в бензоле $SbCl_3$, $ZnCl_2$ и CdJ_2 в ацетоне в зависимости от концентрации при различных температурах.

2. Измерена в адиабатном калориметре теплоемкость следующих систем: метанол — CdJ_2, метанол — $SbCl_3$, метанол — NH_4NO_3, ацетон — $ZnCl_2$ и ацетон — $SbCl_3$. Теплоемкость неводных растворов отклоняется от правила аддитивности в сторону уменьшения.

3. Дается эмпирическое соотношение для вычисления теплопроводности как водных, так и неводных растворов солей.

Дагестанский филиал Академии наук СССР
Институт физики
Махачкала

Поступила
17.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Г. Эльдаров, Ж. физ. химии, 32, 2443, 1958.
2. Л. П. Филиппов, Вестн. МГУ, вып. 6, 1954.
3. Ф. Г. Эльдаров, Дипломная работа, МГУ, 1953.
4. Л. П. Филиппов, «Приборы и стенды», П-56-417, 1956.
5. Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич и Э. В. Матизен, Докл. АН СССР, 100, 735, 1955.
6. Справочник по теплофизическим свойствам вещества под ред. Н. Б. Варгафтика, М.— Л., 1956.
7. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, М., 1955.
8. А. Ф. Капустинский и И. И. Рузавин, Ж. физ. химии, 29, 2222, 1955.
9. И. И. Рузавин, Диссертация, МХТИ, 1954.
0. Ю. П. Осминин, Диссертация, МГУ, 1954.
1. L. Riedel, Chem.— Inq.— Tech., 22, 54, 59, 1951.
2. Техническая энциклопедия, т. 7, 1931.
3. А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. Физическая химия расплавленных солей, М., 1957.

THERMAL CONDUCTIVITY OF NON-AQUEOUS SALT SOLUTIONS

I. THE RESULTS OF AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY AND THERMAL CAPACITY OF NON-AQUEOUS SALT SOLUTIONS

***F. G. El'darov** (Makhach-Kala)*

Summary

The results of an experimental investigation of the thermal conductivities and ther-
al capacities of non-aqueous salt solutions at various temperatures have been presented.
he following organic liquids served as solvents: methanol, ethanol, acetone, benzene
d isoamyl alcohol. The linear dependence of the thermal conductivity of non-aqueous
lt solutions upon the molar concentration (with the exception of alkali solutions) has
en shown to be valid. An equation has been derived permitting calculation of the ther-
al conductivity of both aqueous and non-aqueous solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

IV. КРИТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

А. В. Сторонкин и А. И. Русанов

В термодинамической теории критических явлений видное место занимает исследование критических многообразий. В случае бинарных систем объектом исследования является критическая кривая [1], в случае тройных систем — критическая поверхность.

В каждой точке критической поверхности тройной системы должны сохранять свою силу уравнения критической фазы:

$$U_2^{(\text{к})} \equiv \begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(\text{к})}, & \zeta_{12}^{(\text{к})} \\ \zeta_{12}^{(\text{к})}, & \zeta_{22}^{(\text{к})} \end{vmatrix} = 0, \qquad (1)$$

$$V_2^{(\text{к})} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}, & \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} \\ \zeta_{12}^{(\text{к})}, & \zeta_{22}^{(\text{к})} \end{vmatrix} = 0, \qquad (2)$$

где ζ — молярный термодинамический потенциал Гиббса, $\zeta_{ik} = (\partial^2\zeta/\partial x_i\,\partial x_k)_{P,T}$, x_i — молярная доля i-го компонента, P — давление; T — температура, а верхний индекс (к) показывает, что выражение относится к критической фазе. Условия (1) и (2) накладывают на изменения величин P, T, x_1 и x_2 ограничения, которые можно выразить при помощи следующих уравнений:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})} dT + \left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})} dP + \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} dx_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} dx_2 = 0, \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})} dT + \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})} dP + \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} dx_1 + \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} dx_2 = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Если принять в качестве независимых переменных x_1 и x_3, из (3) можно получить дифференциальные уравнения T-поверхности и P-поверхности, которые характеризуют критическую поверхность тройной системы в различных системах координат.

Уравнение критической поверхности в двух случаях переходит в уравнение кривой, лежащей на этой поверхности:

1) когда один из параметров (P, T, x_1, x_2 или любой другой) принимает постоянное значение;

2) когда критическая фаза тройной системы сосуществует с другой фазой.

Хотя сам факт существования критических кривых тройных систем экспереметально установлен давно (см., например, [4]), обсуждение этого вопроса в литературе касалось лишь предельных соотношений, характеризующих влияние малых примесей третьего компонента на критическую температуру бинарной смеси [5, 6]. Попытка более общего рассмотрения содержится в работе И. Р. Кричевского, однако выведенное им уравнение критической кривой тройной системы (см. [7], стр, 147, уравнение IV, 44) является ошибочным.

В настоящей работе рассматриваются критические кривые, относящиеся к первому случаю. Среди этих кривых наибольшее практическое значение имеют изобарическая и изотермическая критические кривые.

Изобарическая критическая кривая тройной системы. Уравнение пространственной изобарической критической кривой тройной системы можно задать при помощи уравнений проекций этой кривой в координатах $T - x_1 - x_2$. Уравнения этих проекций легко можно получить из (3), полагая $dP = 0$:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{к},\,P} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}}; \tag{4}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{\text{к},\,P} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}}; \tag{5}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_2}\right)_{\text{к},\,P} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}}. \tag{6}$$

Нижний индекс «к» при производных, стоящих в левой части (4) — (6) показывает, что эти производные берутся при условии сохранения критического состояния. Проекцию изобарической критической кривой на плоскость $x_1 - x_2$ часто называют также критической кривой.

А. О связи между ходом изобарической критической кривой и ходом изотермо-изобар сосуществования фаз. Если на плоскости $x_1 - x_2$ изобразить проекции сечений изобарической поверхности сосуществования двух фаз плоскостями $T = \text{const}$, мы получим сеть изотермо-изобар сосуществования фаз. Проекция изобарической критической кривой на плоскость $x_1 - x_2$ будет пересекать изотермо-изобары в критических точках (кривая AB на рис. 1). Существует ли взаимосвязь между ходом изотермо-изобары в критической точке и ходом критической кривой в этой же точке? Уравнение изотермо-изобары сосуществования в критической точке может быть записано следующим образом [2]:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},\,P,\,T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}}. \tag{7}$$

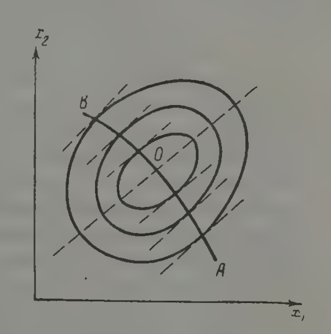


Рис. 1. Изотермо-изобары сосуществования фаз и критическая кривая на концентрационной диаграмме

Поделив левую часть первого уравнения системы (3) на $(\partial U_2/\partial x_2)^{(\text{к})}$, полагая $P = \text{const}$ и используя (7), получим следующее соотношение:

$$\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}}\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{\text{к},\,P} - \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},\,P,\,T} + \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{к},\,P} = 0. \tag{8}$$

Из (8) видно, что задание $(dx_2/dx_1)_{\text{к},P}$ еще не определяет хода изотермо-изобары сосуществования фаз в критической точке, так как для этого

необходимо знать температурную зависимость на критической кривой. Далее, из (8) видно, что, вообще говоря, критическая кривая AB (рис. 1) пересекает изотермо-изобары сосуществования фаз под некоторым углом, но возможен случай, когда изотермо-изобара и критическая кривая касаются друг друга. Это осуществляется в тех критических точках, где $(\partial U_2/\partial T)^{(к)} = 0$ и, следовательно, выполняется равенство

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(к)}_{сосущ., P, T} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{к, P}. \qquad (9)$$

Равенство нулю производной $(\partial U_2/\partial T)^{(к)}$ осуществляется в тех точках критической кривой, где происходит переход от одного типа критической точки в отношении температуры к другому [3]. Мы приходим, таким образом, к следующему выводу: проекция изобарической критической кривой тройной системы на плоскость $x_1 - x_2$ может касаться изотермо-изобар сосуществования двух фаз в точках, где происходит изменение типа критической точки в отношении температуры.

Из уравнения (8), на первый взгляд, следует что условие (9) может выполняться также и в случае, когда в нуль обращается производная $(dT/dx_1)_{к, P}$. Однако это не так. В точках экстремумов температуры обычно меняется тип критической точки в отношении концентраций компонентов, так что с обращением в нуль производной $(dT/dx_1)_{к, P}$ обращается в нуль и производная $(\partial U_2/\partial x_2)^{(к)}$, а потому нельзя утверждать, что в этом случае будет выполняться равенство (9). Ниже будет показано, что, напротив, условие (9) никогда не выполняется в точках экстремумов температуры на критической кривой и поверхности сосуществования фаз.

Б. Ход изобарической критической кривой в точке тройного экстремума температуры на изобарической поверхности сосуществования фаз. При изучении равновесия жидкость — жидкость в тройных системах часто приходится иметь дело с системами, обладающими тройным экстремумом на T-поверхности сосуществования фаз и изобарической критической кривой. Поэтому обсуждение этого случая представляет значительный практический интерес.

В точке тройного экстремума температуры на изобарической поверхности сосуществования двух фаз изотермо-изобара сосуществования вырождается в точку, и, строго говоря, здесь не имеет смысла говорить о касательной к изотермо-изобаре в критической точке. Однако если проследить изменение наклона касательной к изотермо-изобаре в критической точке при движении по критической кривой (рис. 1), легко убедиться в том, что эта величина стремится к вполне определенному пределу в точке тройного экстремума температуры. Поскольку величина углового коэффициента касательной к изотермо-изобаре в критической точке определяется соотношением [2]:

$$k \equiv \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(к)}_{сосущ., P, T} = -\frac{\zeta^{(к)}_{12}}{\zeta^{(к)}_{22}},$$

можно определить предельное значение этой величины в точке экстремума температуры следующим образом:

$$k^0 = -\frac{\zeta^0_{12}}{\zeta^0_{22}}. \qquad (1$$

Нулем сверху мы будем отмечать величины, относящиеся к точке экстремума температуры. Практически величина k^0 легко может быть найдена интерполяцией: нужно найти среднее арифметическое от величин наклонов касательных к изотермо-изобаре, проходящей в непосредственной близости от точки тройного экстремума температуры, в двух критических точках на этой изотермо-изобаре.

Теперь введем обозначение

$$\varkappa^0 \equiv \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^0_{\text{к},P}$$

попытаемся установить связь между величинами $\varkappa^0$ и k^0.

В точке тройного экстремума температуры должны выполняться усло-ия:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dx_1}\right)^0_{\text{к},P} &= 0, \\ \left(\frac{dT}{dx_2}\right)^0_{\text{к},P} &= 0, \\ \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} &= 0, \\ \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

оследние два условия связаны с тем, что, как мы уже отмечали, точках экстремума температуры происходит изменение типа критичекой точки в отношении концентраций компонентов. С учетом этих условий равнение (4) может быть записано следующим образом

$$\varkappa^0 = -\frac{(\partial V_2 / \partial x_1)^0}{(\partial V_2 / \partial x_2)^0}. \quad (12)$$

реобразуем правую часть уравнения (12). Используя (2) и (11), найдем ражения для частных производных от V_2 по x_1 и x_2 в точке экстрема температуры:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^0 &= \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1^2}\right)^0 \zeta^0_{22} - \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^0 \zeta^0_{12}, \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^0 &= \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^0 \zeta^0_{22} - \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_2^2}\right)^0 \zeta^0_{12}. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

я краткости введем обозначения

$$a \equiv \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1^2}\right)^0; \quad b \equiv \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^0; \quad c \equiv \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_2^2}\right)^0. \quad (14)$$

я получения дополнительных условий, характеризующих величины b и c, обратим внимание на тот факт, что при постоянстве давления и пературы величина U_2 должна иметь минимальное значение в точке йного экстремума температуры на критической кривой. Действитель- в точке экстремума температуры, как и в любой другой точке критикой кривой, $U_2 = 0$. Если же мы начнем изменять состав исходной криеской фазы при $T = T^0$ и $P = P^0$, то U_2 будет переходить от нулевого оложительным значениям согласно условиям устойчивости. Таким обом, величина U_2 имеет в точке тройного экстремума температуры наиьшее значение, равное нулю. Условие минимума U_2 при постоянстве ления и температуры можно выразить при помощи следующих нераств:

$$a > 0, \qquad c > 0, \qquad ac - b^2 > 0. \quad (15)$$

Уравнение (12) с учетом (10), (13) и (14) мы можем записать теперь слещим образом:

$$\varkappa^0 = -\frac{a + bk^0}{b + ck^0}. \quad (16)$$

и есть искомое уравнение, дающее связь между величинами $\varkappa^0$ и k^0.

Решим его относительно k^0:

$$k^0 = -\frac{a + b\varkappa^0}{b + c\varkappa^0}. \qquad (1$$

Мы получили тот же самый вид функциональной зависимости, что и в (16 Оказывается, функции $\varkappa^0 = f(k^0)$ и $k^0 = f(\varkappa^0)$ имеют один и тот же ви Могут ли и значения величин $\varkappa^0$ и k^0 совпадать друг с другом? При $k^0 =$ $=\varkappa^0$ мы получим для $\varkappa^0$ выражение

$$\varkappa^0 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - ac}}{c},$$

которое при условиях (15) не имеет смысла. Таким образом, предельн положение касательной к изотермо-изобаре сосуществования фаз в крит ческой точке и положение касательной к критической кривой не могут бы одинаковыми в точке экстремума температур на изобарической критической кривой и изоб рической поверхности сосуществования фаз.

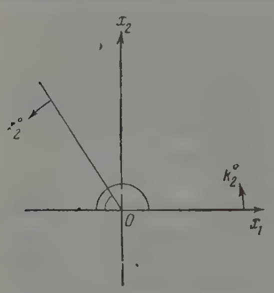


Рис. 2. Изменение величин k^0 и $\varkappa^0$ при $b > 0$

Можно показать, что в точке экстремум температуры значения $\varkappa^0$ и k^0 не только не м гут совпадать, но должны быть отделены др от друга некоторым определенным интервало Из (16) и (17) следует, что, когда k^0 изменяе ся от нуля до $-a/b$, $\varkappa$ изменяется от $-a/b$ нуля. Прямая, описываемая уравнением

$$x_2 - x_2^0 = -\frac{a}{b}(x_1 - x_1^0),$$

делит угол, равный π, на два сектора. Покаже что прямые, тангенс угла наклона которых дается значениями k^0 и $\varkappa^0$, находятся всегда в разных секторах. Р смотрим два случая.

1. Пусть $b > 0$. Тогда граница, разделяющая секторы, находитс области отрицательных значений тангенсов (рис. 2). Пусть в начальн момент $k^0 = 0$ и, следовательно, $\varkappa^0 = -a/b$. Придадим k^0 малое по жительное значение, тогда $\varkappa^0$ также приобретает новое значение сог сно формуле (16). Если это новое значение по абсолютной величине цет меньше начального, т. е. если соблюдается неравенство

$$\frac{a + bk^0}{b + ck^0} < \frac{a}{b}, \qquad (18)$$

то движение прямых произошло в различных секторах, как показано на рис. 2. Нетрудно заметить, что условие (18) эквивалентно последнему из условий (15) и потому действительно должно выполняться.

2. Пусть $b < 0$. Тогда прямая, разграничивающая секторы, находится в области положительных значений угловых коэффициентов (рис. 3). Пусть в начальный момент $k^0 = 0$ и

$$\varkappa^0 = -\frac{a}{b} = \frac{a}{|b|}.$$

Рис. 3. Изменение вел k^0 и $\varkappa^0$ при $b < 0$

Если мы придадим k^0 положительное приращение, $\varkappa^0$ приобретет н значение по формуле (16):

$$\varkappa^0 = \frac{a - |b|\,k^0}{|b| - ck^0}.$$

Если будет выполняться неравенство

$$\frac{a - |b|\,k^0}{|b| - ck^0} > \frac{a}{|b|}, \tag{19}$$

то это означает, что смещение прямых, соответствующих значениям $k^0 =$ $= 0$ и $\varkappa^0 = -a/b$, происходит в различных секторах, как показано на рис. 3. Покажем, что условие (19) эквивалентно последнему из условий (15). При достаточно малых значениях k^0 знаменатель левой части неравенства (19) можно считать положительной величиной. Поэтому знак неравенства не изменится при умножении его обеих частей на произведение знаменателей левой и правой части. Производя указанное преобразование, мы и придем к последнему из условий (15).

На основании вышесказанного мы можем сформулировать следующее правило:

В точках тройных экстремумов температуры на изобарической поверхности сосуществования фаз касательная к изобарической критической кривой на плоскости $x_1 - x_2$ и прямая, характеризующая предельное положение касательной к изотермо-изобаре сосуществования фаз в критической точке, находятся всегда в различных секторах, граница между которыми дается уравнением

$$\frac{x_2 - x_2^0}{x_1 - x_1^0} = -\frac{a}{b}.$$

Изотермическая критическая кривая тройной системы. Уравнения всех проекций изотермической критической кривой могут быть получены из (3) при условии $dT = 0$. Эти уравнения имеют следующий вид:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{к},T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}}; \tag{20}$$

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{\text{к},T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}}; \tag{21}$$

$$\left(\frac{dP}{dx_2}\right)_{\text{к},T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}}. \tag{22}$$

Анализ хода изотермической критической кривой можно провести совершенно так же, как и в случае изобарической критической кривой. Приведем основные формулы и выводы.

Связь между ходом изотермо-изобары сосуществования фаз в критической точке и ходом изотермической критической кривой дается следующим уравнением:

$$\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}}\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{\text{к},T} - \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},P,T} + \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{к},T} = 0. \tag{23}$$

При $(\partial U_2/\partial P)^{(\text{к})} = 0$ получим равенство

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.},P,T} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{к},T}.$$

Следовательно, в критических точках, где происходит изменение ти критической точки в отношении давления, изотермическая кривая в плоскости $x_1 - x_2$ может касаться изотермо-изобар сосуществования фаз.

В критических точках, являющихся точками экстремумов давления в изотермической поверхности сосуществования фаз, ход изотермическо критической кривой описывается следующими уравнениями:

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)^0_{к,T} = \left(\frac{dP}{dx_2}\right)^0_{к,T} = 0, \qquad \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^0_{к,T} = -\frac{a+bk^0}{b+ck^0}, \qquad (2$$

в которых значения величин a, b, c определены формулами (14), а определяется по формуле (10).

Можно показать, что в критических точках, являющихся точками экс ремумов давления на изотермической поверхности сосуществования фа должно соблюдаться следующее правило: касательная к изотермическ критической кривой на плоскости $x_1 - x_2$ и прямая, характеризующ предельное положение касательной к изотермо-изобаре сосуществован фаз в критической точке, находятся всегда в различных секторах, грани между которыми дается уравнением

$$\frac{x_2 - x_2^0}{x_1 - x_1^0} = -\frac{a}{b}.$$

Выводы

1. Выведены уравнения изобарической и изотермической критическ кривых тройной системы.

2. Установлена связь между ходом изобарической и изотермическ критических кривых и ходом изотермо-изобар сосуществования ф

3. Обсужден случай экстремума температуры (давления) на изобар ческой (изотермической) критической кривой тройной системы.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 9.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Русанов, Вестник ЛГУ, № 22, 120, 1957.
2. А. И. Русанов, Вестник ЛГУ, № 4, 84, 1958.
3. А. В. Сторонкин и А. И. Русанов, Ж. физ. химии, **34**, 530, 1960.
4. F. A. H. Schreinemakers, Z. phys. Chem., **33**, 74, 1900; **39**, 485, 1902; **40**, 4 1902; **41**, 331, 1902.
5. J. Prigogine, Bull. soc chim. Belg., **52**, 115, 1943.
6. O. K. Rice, J. Phys. a. Coll. Chem., **54**, 1293, 1950.
7. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлени Госхимиздат, М.—Л., 1952.

THERMODYNAMIC THEORY OF CRITICAL PHENOMENA IN TRICOMPONENT SYSTEMS

IV. CRITICAL CURVES OF A TRICOMPONENT SYSTEM

A. V. Storonkin and *A. I. Rusanov* (*Leningrad*)

Summary

In the paper equations for the isobaric and isothermal critical curves of a tricom ent system have been derived and investigated. The relation between the shapes o curves and that of the isotherm-isobar of phase coexistence has been examined. Case the appearance of a temperature and pressure triple point on the surfaces of phase coe ence and of the corresponding critical curves have been discussed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ГОРЕНИЯ ГАЗОВ

Л. С. Соловьева

Ранее нами было показано [1], что имеется возможность методически разделить процессы поверхностного и объемного горения газов и определить кинетические характеристики поверхностной реакции горения. В данной работе методика определения кинетических характеристик поверхностной реакции конкретизирована на примере горения окиси углерода в узких каналах из кварца, платины и меди. Результаты, полученные при горении окиси углерода в кварцевом канале, в котором практически протекает только объемная реакция [1], показали хорошее соответствие кинетическими характеристиками, определенными другими исследователями [2—4]. На основании этого оказалось возможным определить кинетические характеристики поверхностной реакции горения окиси углерода на платине в пределах температур 300—650° и на меди при 400—750°.

Экспериментальная часть

Горение окиси углерода в платиновом канале. Опыты в платиновом канале преследовали две цели — определение величины константы диффузии $\beta_и$ кинетических характеристик поверх-

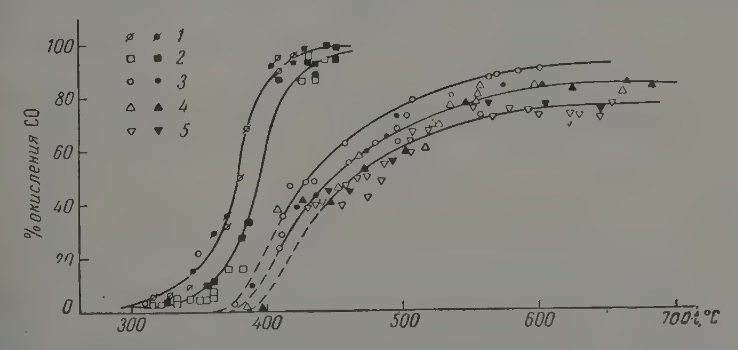


Рис. 1. Зависимость процента выгорания окиси углерода от температуры в платиновом канале: *1* — при $w = 3$; *2* — при $w = 6$; *3* — при $w = 34$; *4* — при $w = 55$; *5* — при $w = 70$ *м/сек*

стной реакции окисления окиси углерода на платине. Опыты проводились на ранее описанной установке [1]. Длина канала была также 150 *мм*, внутренний диаметр равнялся 2 *мм*. За температуру процесса принималась температура на наружной стенке канала, фиксируемая при помощи трех термопар, расположенных по длине канала. Отбор проб исходной смеси и продуктов реакции, так же как и в кварцевом канале, осуществлялся в начале и в конце, после того как в канале устанавливалась постоянная температура. Гидродинамический режим потока в канале поддерживался ламинарным.

Концентрация окиси углерода в исходной газовоздушной смеси состав-

ляла от 3 до 5%, т. е. была в тех же пределах, что и в опытах с кварц вым каналом. Скорость потока смеси в канале изменялась от 3 до 70 *м/се* а температура, при которой при данных условиях протекал процесс, л жала в пределах 320—650°С.

Данные по зависимости процента окисления окиси углерода от темп ратуры приведены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, при небольши скоростях потока (3—6 *м/сек*) в интервале температур 370—420° процен окисления окиси углерода n изменяется с 10 до 90. При больших скор стях потока (34, 55 и 70 *м/сек*) процесс ок сления окиси углерода начинается пр 400° С, и при повышении температуры 60—70° С процент окисления n уже д стигает 50%. Дальнейшее повышен температуры на 100° С и более увелич вает процент окисления до постоянн величины, зависящей от скорости поток Так, например, при скорости пото 34 *м/сек* в условиях наших опытов п стоянное максимальное значение велич ны $n_{макс}$ около 90%, при 55 *м/сек* $n_{макс}$ $=83\%$ и при 70 *м/сек* $n_{макс} = 75\%$. Сл довательно, в опытах с платиновым кан лом, в отличие от результатов опыто кварцевом канале, ход точек при бол высоких температурах в случае больш скоростей потока имеет тенденцию к б лее низкому предельному значению личины n.

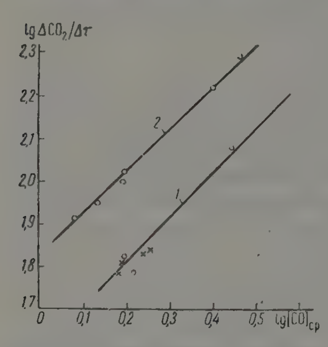


Рис. 2. Зависимость скорости горения окиси углерода в платиновом канале от ее начальной концентрации: *1* — $w = 3$ *м/сек* при 415°; *2* — $w = 6$ *м/сек* при 400°

Предварительно была произведена специальная проверка поряд реакции окисления окиси углерода на платине в принятых пределах менения концентрации окиси углерода. Результаты при двух скорост потока показали, что имеет место первый порядок по окиси углеро (рис. 2).

Для процесса окисления окиси углерода в платиновом канале величи степени окисления n может быть выражена следующим уравнением:

$$n = 1 - e^{-\frac{\varkappa}{w}L} \cdot e^{-s_i \frac{\varphi}{1+\frac{w}{k}\varphi} L} = 1 - e^{-\frac{\varkappa}{w}L} \cdot e^{\frac{-s_i}{w} \frac{1}{\frac{1}{k}+\frac{1}{\beta}} L} =$$

$$= 1 - e^{-\frac{\varkappa}{w}L} e^{-\frac{s_i k^*}{w}L},$$

где $k^* = \frac{1}{(1/k)+(1/\beta)}$, а L — расстояние вдоль потока (сантимет w — скорость потока (*см/сек*); $\varkappa$ — константа скорости объемного проце (1/*сек*); k — константа скорости поверхностной реакции (*см/сек*); функция переноса, которая равна отношению β/w; константа диффу $\beta = \frac{D}{d}\mathrm{Nu}_{диФФ}$ (*см/сек*); s_i — удельная реакционная поверхность (1/ в случае круглого канала $s_i = 4/d$ (d — диаметр канала).

Объемный процесс горения характеризуется множителем $e^{\frac{-\varkappa}{w}L}$, а цесс поверхностного горения $e^{\frac{-s_i k^*}{w}L}$.

На рис. 3 представлены данные по зависимости скорости проц горения окиси углерода от температуры в платиновом канале в зависимости $\lg K$ от $1/T$, где K — величина, характеризующая суммар скорость процесса, имеет вид

$$K = \varkappa + s_i k^* = -\frac{\ln(1-n)}{\tau}$$

В этом уравнении представляет интерес величина k^*, которая связана с константой скорости поверхностной реакции соотношением

$$k^* = \frac{1}{(1/k) + (1/\beta)}.$$

Для нахождения величины k^* на основании общего выражения $n = 1 - e^{\frac{-\varkappa}{w}L} e^{\frac{-s_i k^*}{w}L}$ надо использовать значение $\varkappa$, полученное в опытах

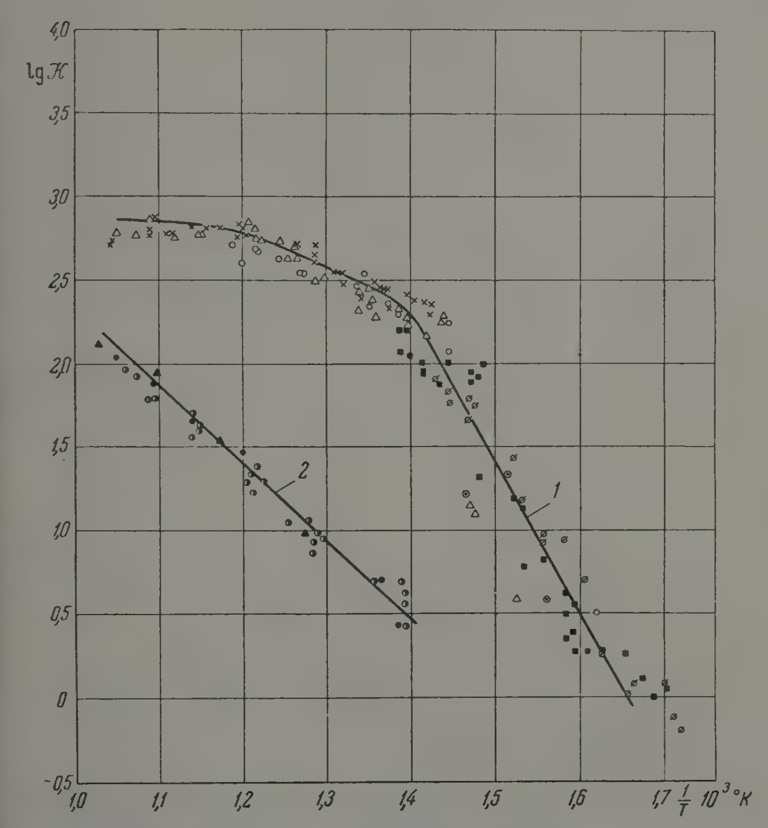


Рис. 3. Зависимость суммарной константы скорости горения окиси углерода от температуры: *1* — в платиновом канале; *2* — в медном канале

кварцевым каналом, где идет только объемный процесс. Поскольку при ысоких температурах скорости потока в случае платинового канала ыли во много раз больше, чем в кварцевом, то величина $e^{\frac{-\varkappa}{w}L}$ оказалась изкой к единице, а величина K — практически близкой величине $s_i k^*$. оответственно этому на рис. 4 показана зависимость $\lg k^*$ от $1/T$, т. е. но изменение с температурой константы скорости поверхностного чисто терогенного процесса горения окиси углерода. Анализ кривой, привенной на рис. 4, показывает, что вначале ход зависимости $\lg k^*$ от $1/T$ хактеризуется быстрым возрастанием k^* с ростом температуры. Эта зависисть передается уравнением Аррениуса, где значение энергии активации = $\sim 45\,000$ *кал/моль*; однако уже при 420° возрастание величины k^* рез- замедляется и она стремится к некоторому пределу. Ход кривой в этой

области показывает торможение процесса горения диффузией реагенто к активной поверхности. Оценка этого предельного значения k^* п данным теплообмена [5, 6] дает близкое соответствие ожидаемого значени k^*, которое в этом случае равно β, и опытных точек. На рис. 4 изменени β, рассчитанное по данным теплообмена, показано пунктирной линией

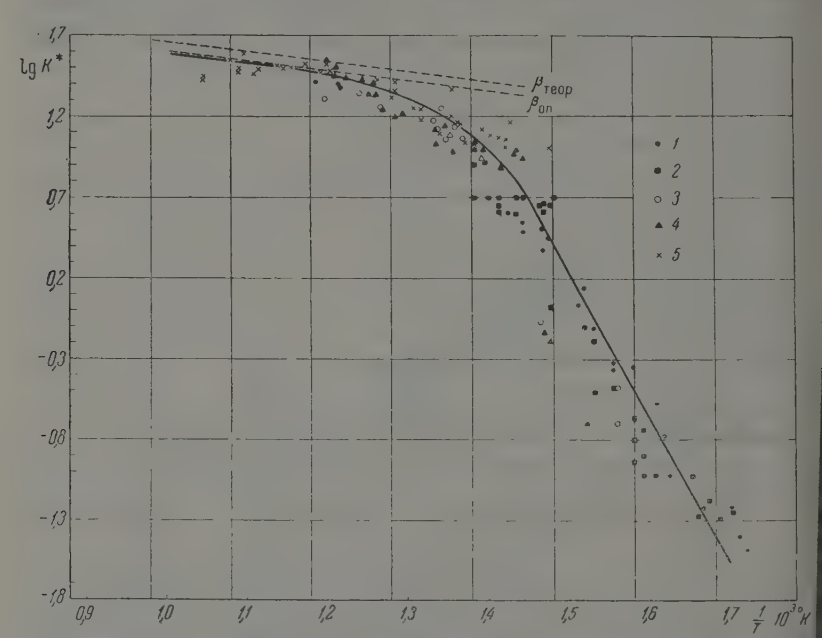


Рис. 4. Зависимость изменения константы скорости поверхностного процесса окисле ния окиси углерода от температуры в платиновом канале: *1* — $w = \sim 3$, *2* — $w = \sim$ *3* — $w = 34$, *4* — $w = 50$, *5* — $w = 70$ *м/сек*

Отличаясь несколько по своему положению, пунктирная линия дает пр мерно тот же ход зависимости от $1/T$, как и ход опытных точек при на более высоких температурах опыта.

Как видно далее из рис. 4, начиная с 450°, процесс горения окиси угл рода в платиновом канале достигает предельного диффузионного р жима. В этих условиях процесс определяется отнюдь не кинетическим а физическими (диффузионными) факторами. Такое положение объясня слабую зависимость скорости процесса от температуры в этой област Является поэтому ошибочным трактовать процесс в этих условиях с чис химической точки зрения и указывать на небольшую величину энерг активации, как на признак особой активности катализатора. Из опыт следует, что благодаря большой энергии активации на платине, реакц уже при 400° быстро переходит в диффузионную область.

Полученные выводы позволяют определить k, т. е. константу скорос поверхностной реакции из значений $k^* = f\,(1/T)$ и β.

Величину k можно определить на основании следующего соотношени так как

$$k^* = \frac{1}{(1/k) + (1/\beta)},$$

то

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k^*} - \frac{1}{\beta}.$$

Но это требует знания достаточно точных значений β при разных температурах. Теоретическое значение β (по теплообмену) недостаточно точно совпадает со значениями из опытных точек при высоких температурах. Ввиду этого нами был найден экспериментальный коэффициент a, который

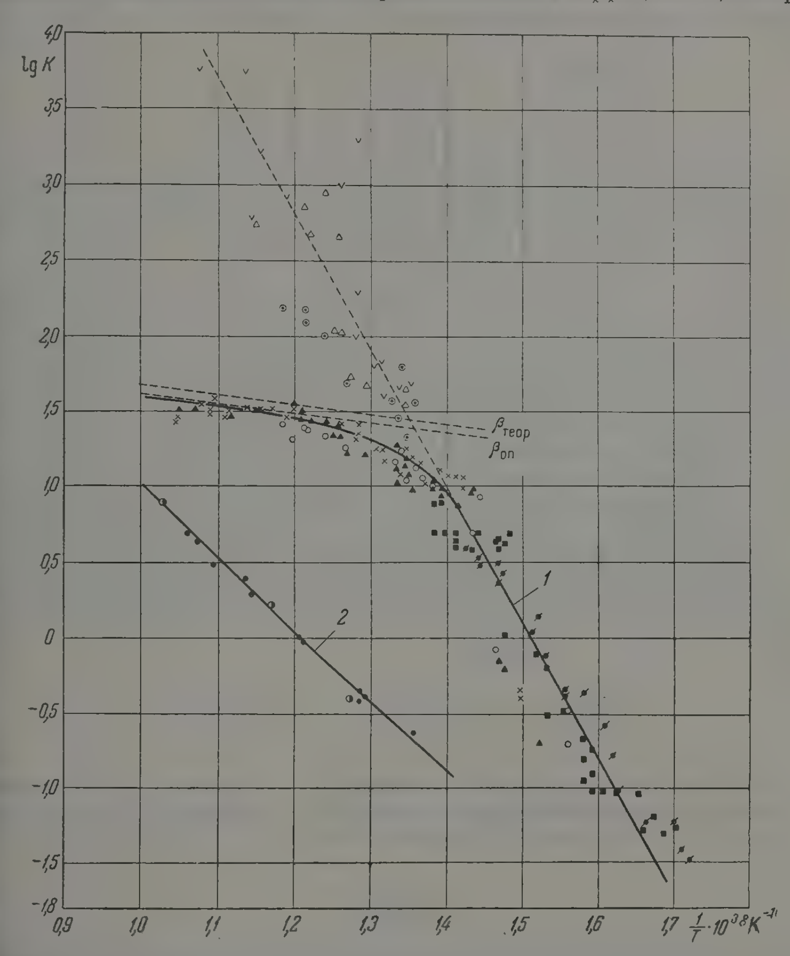


Рис. 5. Зависимость константы скорости поверхностной реакции окисления окиси углерода от температуры: *1* — в платиновом канале; *2*— в медном канале

связывает значения β, отвечающие опыту, со значениями β, которые вычисляются из соответствующих данных для зависимости

$$\mathrm{Nu} = f\left(\mathrm{Pe}\frac{d}{L}\right)$$

в случае теплообмена [5, 6]. Этот коэффициент оказался равным 0,88. Используя коэффициент a и определяя β для каждой экспериментальной точки, из рис. 4 можно вычислить соответствующие значения k. Результаты представлены на рис. 5 пунктирной линией, передающей зависимость k от $1/T$ для всей исследованной области температур. Расчетные точки имеют значительно больший разброс, чем исходные экспериментальные точки, что связано с характером расчетных соотношений (разность обрат-

ных величин k^* и β).В силу этого в рассматриваемой части прямая проведе
на пунктиром. Из данных следует, что величина энергии активаци
поверхностной реакции окисления окиси углерода на платине составляе
$E_к = 45\,000$ *кал/моль*; соответствующее значение $k_0 = 10^{15}$. Кинетическо
уравнение при этом имеет вид

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = 10^{15}\,[CO]\,e^{-45000/RT}\ \text{моль}/\text{см}^2\text{сек},$$

где [CO] — молярная концентрация окиси углерода.

Горение окиси углерода в медном канал
Опыты проводились в области температур 450—730°, при скорости пото
ка реагирующей смеси в канале 6—15 *м/сек* и при начальных концентр
циях окиси углерода 3—5%. Остальные условия были аналогичны усл
виям опытов в платиновом канале.

Результаты опытов, представленные на рис. 5, показывают, что проце
окисления окиси углерода в медном канале при низких скоростях пото
начинается при 440°; при 660—700° окисление в медном канале достига
80%. При более высокой температуре (800°) стенки канала покрывали
слоем окиси меди, что заметно снижало степень окисления; наприм
при 760° окисление составляло 40%.

Данные опытов, представленные, как и в случае платины, в координ
тах $\lg K$, $1/T$, показаны на рис. 3. Используя ранее описанную методи
учета объемного горения и расчет k^*, можно оценить роль гомогенно
процесса и диффузии реагентов к стенке, а также определить значени
k во всей области температур. Результаты подобных расчетов приведен
на рис. 5. Из этих данных следует, что в случае медного канала энерги
активации составляет $E_к = 22\,000$ *кал/моль* и $k_0 = 10^6$. Диффузионный пр
дел процесса расположен в области температур 900° С. Кинетическое ура
нение в этом случае имеет вид.

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = 10^{6}\,[CO]\,e^{-22000/RT}\ \text{моль}/\text{см}^3\text{сек}.$$

Автор выражает глубокую признательность чл.-кор. Л. Н. Хитрин
за помощь в работе и благодарит проф. М. В. Равича и ст. научного со
рудника О. А. Цуханову за ценные советы.

Выводы

1. Опыты в платиновом канале позволили исследовать гетерогенн
процесс на платине в интервале температур 320—650° С и определить
условиях опыта константу диффузии. Показано, что процесс горения оки
углерода на платине характеризуется высокой энергией активации (око
45 000 *кал/моль*) и большой величиной предэкспоненциального множител
Соответственно этому даже в исследованном узком канале процесс гете
генного горения окиси углерода на платине уже в области 400° С быст
переходит к предельному диффузионному режиму горения и в силу это
слабо зависит от температуры.

2. На основании полученных в опытах в кварцевом канале данн
о константе объемного горения окиси углерода и значений константы ди
фузии оказалось возможным определить кинетические характеристи
поверхностной реакции горения окиси углерода на платине и на мед

Академия наук СССР
Энергетический институт
им. Г. М. Кржижановского

Поступила
14.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Соловьева, Ж. физ. химии, **33**, 1813, 8, 1959.
2. Н. А. Каржавина, Ж. физ. химии, **19**, 551, 1945.
3. Г. И. Козлов, Инж.-тех. ж., I, № 11, 24, 1958.
4. Г. К. Соболев, Инж.-тех. ж., I, № 5, 34, 1958.
5. М. А. Михеев, Основы теплоотдачи, ГЭИ, 1947.
6. В. С. Яблонский и П. П. Шумилов, Практический курс по теории теплопроводности, ОНТИ, 1935.

DETERMINATION OF THE KINETIC CHARACTERISTICS OF SURFACE REACTIONS IN THE COMBUSTION OF GASES

L. S. Solov'eva (Moscow)

Summary

The use of platinum tube made it possible to investigate heterogeneous eactions on platinum at temperatures ranging from 320 to 650° and to determine the value f the diffusion constant under the experimental conditions. The combustion of carbon nonoxide on platinum has been shown to possess a high activation energy (about 45000 al/mole) and a high value for the frequency factor. In conformity with this already in he region of 400° C the heterogeneous combustion of carbon monoxide even in the narrow apillary used for the experiments becomes limited by diffusion and hence is only slightly ependent upon the temperature.

On the basis of data on the combustion constant of carbon monoxide in space nd the values of the diffusion constants it was found possible to determine the kinetic haracteristics of carbon monoxide combustion on platinum and copper.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МАКСИМУМЫ 1-го РОДА

ЗАВИСИМОСТЬ ТОКА МАКСИМУМА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОССТАНАВЛИВАЮЩЕГОСЯ ВЕЩЕСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРА

Т. И. Попова и Т. А. Крюкова

Причина появления на кривых сила тока — потенциал полярографи ческих максимумов 1-го рода была установлена А. Н. Фрумкиным и Б. П. Брунсом [1] еще в 1934 г.; затем максимумы 1-го рода изучалис экспериментально и теоретически многими исследователями [2—10]. До последнего времени, однако, осталась невыясненной сложная зависи мость тока максимума 1-го рода от концентрации восстанавливающегос вещества и электропроводности раствора. Неясными остались также и причины остановки движений при росте отрицательного заряда поверх ности и форма отрицательного максимума, сильно отличающаяся от формы положительного максимума.

В вопросе о зависимости тока максимума 1-го рода от концентрации существую большие разногласия. Ряд авторов [11—14] считает эту зависимость линейной; дру гие [15, 16] полагают, что высота максимума пропорциональна концентрации восста навливающегося вещества в степени, большей чем единица. По данным [17] пока затель степени 1,5, вычисленный из данных Кольтгофа и Лингейна (если считать их экстраполяцию значений тока правильной), он почти равен двум [18].

В теоретической работе А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [19] показано, что вели чина тока максимума в известных пределах должна быть пропорциональна квадрат концентрации и обратно пропорциональна корню квадратному из электропроводност раствора. Что касается этой последней зависимости, то давно было замечено, что ве личина максимума при одинаковой концентрации восстанавливающегося веществ сильно меняется с изменением электропроводности раствора, причем всеми исследова телями отмечалось существование некоторых оптимальных условий (концентраци постороннего электролита), при которых максимум имеет наибольшую величину Концентрация электролита указывается разная: 0,001 N KCl в случае восстановлени кислорода [11, 17, 20] и равная концентрации самого восстанавливающегося веще ства [21].

Из всех исследований вытекало, что максимум отсутствует при очень малой ко центрации постороннего электролита, растет с увеличением последней до определе ного предела, а затем падает, совершенно исчезая в концентрированных раствора Более поздние исследования [22—24] показали неправильность последнего утвержд ния; в работах [22—24] были приведены примеры максимумов 1-го рода в 1—6 N ра творах посторонних электролитов, показано тем самым, что важно не абсолютное зн чение концентрации постороннего электролита, а соотношение между концентрацим последнего и восстанавливающегося вещества.

Причина сильных расхождений между данными различных исследователей кро ся в различии условий проведения опытов и в неучтенных ими факторах: налич примеси поверхностно-активных веществ в виде так называемых «естественных» п лярографических загрязнений и наличии тангенциальных движений поверхност вызванных вытеканием, действие которых может сильно искажать получаемые р зультаты.

В нашей работе была поставлена цель изучить зависимость максиму 1-го рода от концентраций восстанавливающегося вещества и посторо него электролита в условиях, исключающих появление максимумов 2- рода при практическом отсутствии поверхностно-активных веществ.

Экспериментальная часть

Измерения с капельным электродом проводились нами в приборе, описанн ранее [25]. Для проведения опытов, в которых исключалось и радиальное движен поверхности капли, связанное с ее ростом, был сделан прибор, изображенный рис. 1.

В средней части прибора на шлифе был укреплен катод *1*, состоящий из капилл

ра с внутренним диаметром 1 *мм*. Капилляр соединялся через кран с резервуаром для ртути *2*, а последний через отвод *3* с грушей для создания давления. Ртуть при открытом кране *4* выдавливалась из капилляра, и, как только образовывалась капля нужной величины, кран закрывался. В качестве анода служил платиновый диск *5* диаметром 1 *см*, вводимый в электролитическую ячейку через крышку *6* с ртутным затвором *7*. Поляризация неподвижного ртутного электрода и измерения тока осуществлялись таким же образом, как у обычного капельного электрода. Потенциал катода измерялся при помощи вспомогательного 0,01N каломельного электрода, сифон которого *8* через отвод со шлифом *9* подводился к поверхности капли на расстояние 0,1 *мм*. Кончик сифона путем поворота шлифа *9* можно было бы на время измерения силы тока отводить в сторону от ртутной капли.

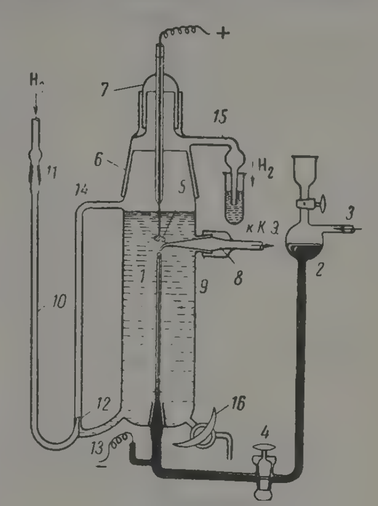


Рис. 1. Сосуд для измерений с неподвижной каплей ртути

Раствор заливался в прибор через крышку *6*. При помощи U-образной трубки *10* со шлифом *11* прибор присоединялся к аппарату для получения чистого водорода. Внутри U-образной трубки был впаян капилляр *12*. К капилляру припаяна идущая от нижней части прибора отводная трубка *13*. Раствор из нижней части прибора перекачивался в верхнюю по трубке *14*,и таким образом осуществлялось перемешивание раствора. Водород выводился из прибора через трубку *15* с водяным затвором. Раствор выливался из прибора через трубку *16*.

Размер капли не был одинаковым от опыта к опыту и потому в случае неподвижной капли везде даны плотности тока в А/*см*^{2}, а не полный ток на каплю, как в случае капельного электрода.

Для изучения зависимости величины тока максимума от концентрации восстанавливающегося вещества были выбраны три существенно разные

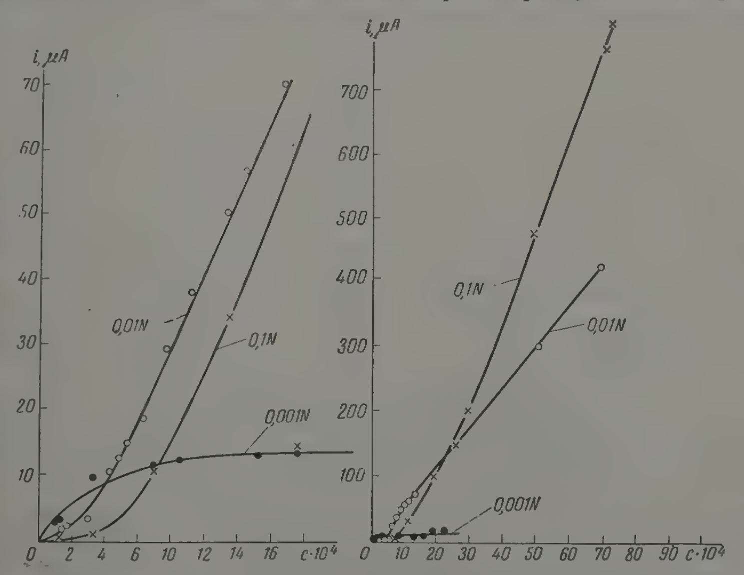


Рис. 2. Зависимость величины тока максимума от концентрации ртути в растворах KCl различной концентрации (капельный электрод)

концентрации постороннего электролита (KCl или $KClO_4$): 0,1; 0,01; 0,001*N*. На рис. 2 приведены кривые, выражающие эту зависимость, полученные с капельным электродом. Из рисунка видно, что при малых кон-

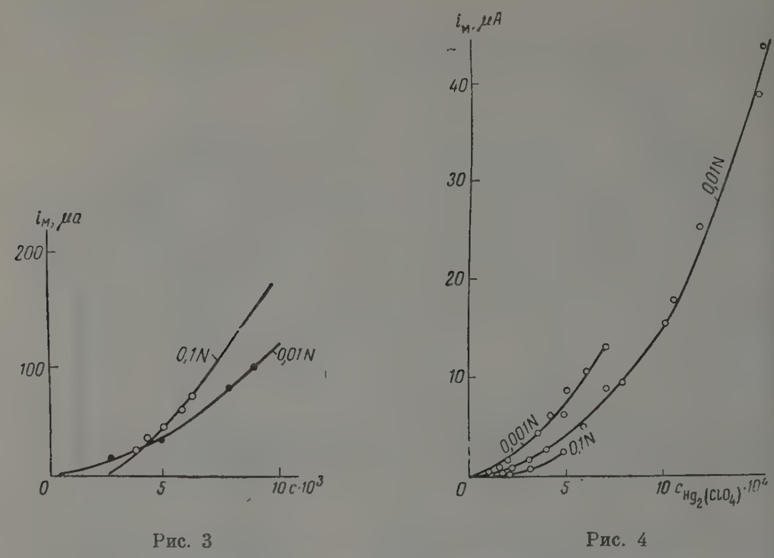


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Зависимость величины тока максимума от концентрации цинка в растворах KCl различной концентрации (капельный электрод)

Рис. 4. Зависимость величины максимума от концентрации ртути ($Hg_2(ClO_4)_2$) в растворах $KClO_4$ различной концентрации (неподвижная ртутная капля)

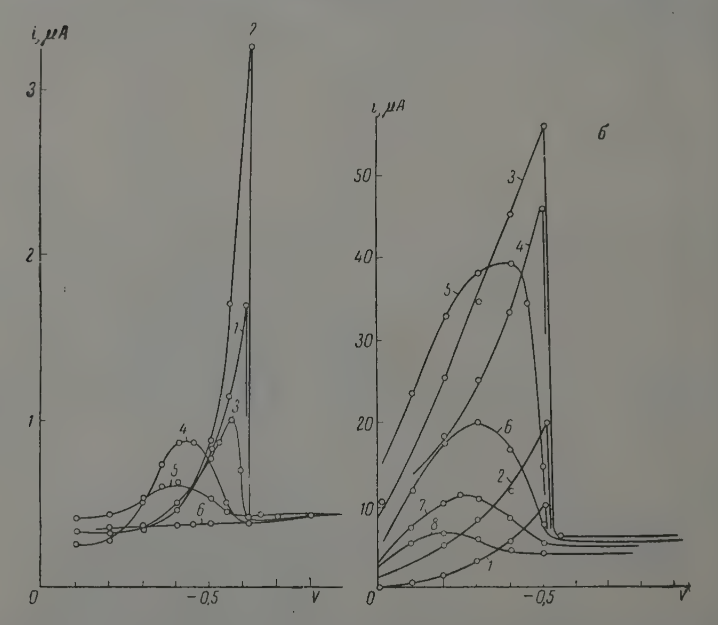


Рис. 5. Поляризационные кривые, снятые в растворах: *а* — $10^{-4}N$ $Hg_2(ClO_4)_2 + KClO_4$. Концентрация $KClO_4$: *1* — $2\cdot10^{-4}$; *2* — 10^{-3}; *3* — $4\cdot10^{-3}$; *4* — $6\cdot10^{-3}$; *5* — 10^{-2} и *6* — $1,5\cdot10^{-2}$ *N*; *б* — 10^{-3} *N* $Hg_2(ClO_4)_2 +$ $+KClO_4$. Концентрация $KClO_4$: *1* — $2\cdot10^{-4}$; *2* — 10^{-3}; *3* — 10^{-2}; *4* — $5\cdot10^{-2}$; *5* — 10^{-1}; *6* — $5\cdot10^{-1}$; *7* — 1 *N*, *8* — 2*N*

центрациях ионов ртути положительный максимум не возникает. При увеличении концентрации ртути появляется максимум при тем меньшей концентрации, чем меньше электропроводность раствора.

Аналогичная зависимость тока максимума от концентрации восстанавливающегося вещества наблюдается, как видно из рис. 3, и в случае отрицательного максимума цинка (капельный электрод). Кривые $i_м$ — c для разных электропроводностей электролита и в этом случае пересекаются.

Опыты, проделанные с неподвижной каплей ртути, показывают, что характер зависимости тока максимума от концентрации остается тем же самым, как и для капельного электрода (рис. 4).

Исследовалось изменение тока максимума в зависимости от электропроводности раствора. На рис. 5 приведены кривые, полученные на капельном электроде в растворах $KClO_4$ при постоянных концентрациях ртути (10^{-4} и 10^{-3} N). Как видно из рис. 5, при очень малой электропроводности раствора максимум отсутствует, при ее увеличении появляется острый максимум, возрастающий до некоторого наибольшего значения; при дальнейшем увеличении электропроводности максимум приобретает все более округлую форму и постепенно уменьшается, пока, наконец, совсем не исчезает при определенной концентрации постороннего электролита, превышающей концентрацию восстанавливающегося вещества примерно в 200—250 раз. Типичная кривая изменения тока максимума с электропроводностью раствора приведена на рис. 6. Из приведенных выше данных следует, что существует определенная электропроводность раствора, при которой ток максимума имеет наибольшее значение. Эту электропроводность мы в дальнейшем будем называть оптимальной электропроводностью. В таблице приведены значения оптимальной электропроводности как для ионов ртути, так и для ионов цинка.

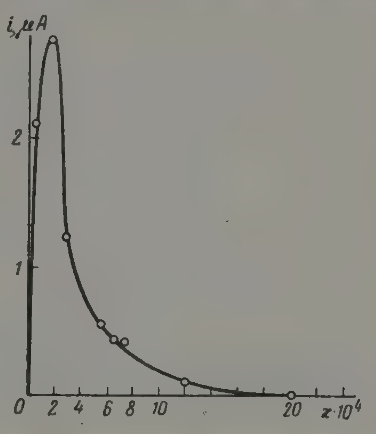


Рис. 6. Зависимость величины тока максимума от электропроводности при концентрации ртути 10^{-4} N $Hg_2(ClO_4)_2$

Концентрация ионов ртути и цинка и соответствующие оптимальные электропроводности раствора (капельный электрод)

Концентр. ионов ртути, г-экв/л	Оптимальная электропроводн., $\Omega^{-1} см^{-1}$	Концентрац. ионов цинка, г-экв/л	Оптимальная электропроводн., $\Omega^{-1} см^{-1}$
$1{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}94\cdot10^{-4}$	$9{,}4\cdot10^{-4}$	$1{,}35\cdot10^{-3}$
$2{,}17\cdot10^{-4}$	$2{,}81\cdot10^{-4}$	$4{,}3\cdot10^{-3}$	$6{,}3\cdot10^{-3}$
$1{,}09\cdot10^{-3}$	$1{,}55\cdot10^{-3}$	$8{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot19^{-2}$
$1{,}74\cdot10^{-3}$	$2{,}55\cdot10^{-3}$		

В исследованном интервале концентраций оптимальная электропроводность связана линейной зависимостью с концентрацией восстанавливающегося иона:

$$\varkappa_{опт} = 1{,}5c,$$

если c выражено в г-экв/л, а $\varkappa$ — в Ω^{-1} $см^{-1}$.

В случае неподвижного ртутного электрода оптимальная электропроводность связана с концентрацией иной зависимостью, например:

Концентрация ионов ртути, г-экв/л	Оптимальная электропроводность, Ω^{-1} $см^{-1}\cdot10^4$
$1{,}0\cdot10^{-4}$	0,98
$4{,}9\cdot10^{-4}$	2,41
$1{,}2\cdot10^{-3}$	2,6

Форма отрицательных максимумов, получающихся, например, пр разряде ионов цинка, сильно отличается от формы положительных мак симумов (например, максимумов ртути). О рицательный максимум проявляется боле всего при потенциале полуволны, и спа тока начинается при потенциалах, при ко торых еще не достигнут предельный то (рис. 7). Это особенно отчетливо видно в кривых $i - \varphi$, полученных с неподвижны капельным электродом, но можно наблюдат и на обычном капельном электроде при ме ленном изменении налагаемого напряжени

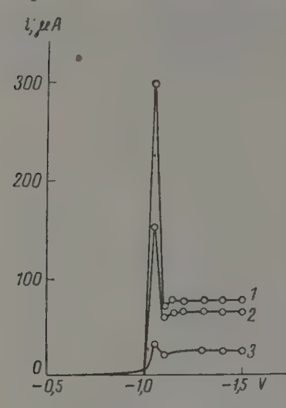


Рис. 7. Поляризационные кривые, снятые в 0,1 KCl + $ZnCl_2$. Концентрация Zn^{2+}: 1—10^{-2}; 2—8·10− 3—3,44·10^{-3} N (капельный электрод)

(автоматическая запись поляризационных кривых, как правило, не да возможности наблюдать эту особенность). Такие максимумы можно найт в работах [26, 27].

Обсуждение результатов

Скорость тангенциального движения поверхности v_t, обусловливаю щего на кривой $i - \varphi$ появление максимумов 1-го рода, согласно теори А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [19], определяется при прочих равны условиях величинами разности потенциалов вдоль капли $\Delta\Phi$ и заряд поверхности ε:

$$v_t = \frac{1}{2} \frac{\Delta\Phi\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2 / \varkappa)}, \quad (1)$$

где $\Delta\Phi$, в свою очередь, пропорционально напряженности электрическо поля E и радиусу капли a:

$$\Delta\widetilde{\Phi} = 3aE = 3a\frac{i_м}{\varkappa}. \quad (2)$$

Величина $\varepsilon^2/\varkappa$, имеющая размерность вязкости, является в уравнени (1) количественным выражением эффекта торможения тангенциально движения. Величина тока, увеличенного тангенциальными движениям поверхности капли ртути, может быть представлена как функция соотн шения скорости движения к напряженности поля при радиусе капл равном единице, т. е. величины Z, названной А. Н. Фрумкиным и В. Левичем удельной подвижностью поверхности:

$$Z = \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2 / \varkappa)}. \quad (3)$$

Рассматривая теоретическую зависимость тока максимума 1-го ро от электропроводности раствора, можно показать, что

$$i_м = k\varkappa^{-0,5}. \quad (4)$$

Опыт показывает, что уменьшение тока максимума с возрастани электропроводности при значениях $\varkappa > \varkappa_{опт}$ может быть выражено ура нением:

$$i_м = k\varkappa^{-\beta}, \quad (5)$$

где $-0,6 > \beta > -0,7$.

Эта формула выражает зависимость тока максимума от электропроводности раствора как для капельного, так и для неподвижного электродов. Из приведенных данных видно, что при электропроводностях больше оптимальной в случае положительных максимумов 1-го рода результаты опытов приближенно совпадают с выводами теории. В случае отрицательных максимумов 1-го рода уменьшение тока с увеличением электропроводности в сторону значений, больших, чем оптимальное, происходит быстрее, чем по формуле (5).

Уменьшение тока максимума при уменьшении электропроводности в области малых ее значений и существование оптимальной электропроводности не вытекает непосредственно из указанной выше теории. Существование оптимальной электропроводности можно объяснить, рассматривая зависимость $\Delta\Phi$ от электропроводности и Z от потенциала.

При электропроводности, меньшей чем оптимальная, на капле хотя и создается значительное падение потенциала вдоль поверхности, которое могло бы служить источником движения, но подвижность поверхности резко меняется с потенциалом [28]. В результате сильное движение возникает только на очень ограниченном участке поверхности капли, на котором значение потенциала близко к потенциалу наибольшей подвижности. На остальных участках поверхности капли, на которых из-за наличия большого $\Delta\Phi$ могло бы возбудиться сильное движение, оно не развивается, так как поверхность является практически неподвижной вследствие сильного торможения движений зарядами двойного электрического слоя.

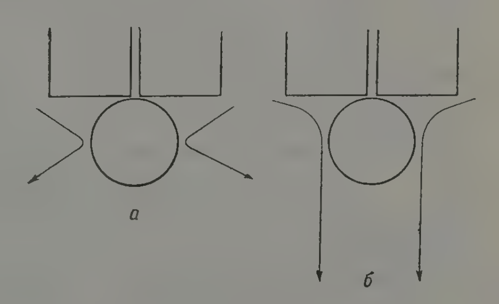


Рис. 8. Визуальные наблюдения движений раствора вблизи поверхности ртутного капельного электрода: — при электропроводности раствора меньше оптимальной; *б* — при оптимальной электропроводности раствора

Например, на капле с поверхностью $S = 4 \cdot 10^{-2}$ *см*² при силе тока $\cdot 10^{-6}$ А $\varkappa = 5 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$:

$$\Delta\Phi = \frac{3{,}6 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 10^{-2}} = 0{,}18\,\text{V}. \qquad (6)$$

одвижность поверхности в этом интервале значений потенциала может зменитьcя более чем в четыре раза.

Визуальные наблюдения над движением раствора возле капли ртути оказали, что, действительно, в указанном случае в движении находится ишь очень небольшая часть поверхности капли: движущаяся полоса имеет ширину около 0,1 *мм* при диаметре капли 1 *мм*. При увеличении электропроводности при условии сохранения прежней разности потенциалов вдоль апли полоса поверхности капли ртути, находящаяся в движении, сильно асширяется, как это видно из рис. 8.

Зависимость силы тока максимума от концентрации восстанавливающегося вещества может быть выражена эмпирическими уравнениями:

$$i_м = 2{,}8c_0^{1{,}6} \qquad \text{(для 0,01}N\text{ KCl);} \qquad (7)$$

$$i_м = 4{,}0c_0^{1{,}7} \qquad \text{(для 0,1}N\text{ KCl);} \qquad (8)$$

ли выразить значение $i_м$ в микроамперах и c_0 в *г-экв/л*.

Кривые зависимости тока максимума от концентрации могут быт выражены удовлетворительно этими уравнениями лишь в сравнительн узкой области концентрации ионов ртути: от $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ N в перво случае и от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ N во втором. Происходит это потому, что пр перемене концентрации восстанавливающегося вещества меняется оптимальная электропроводность. Последнее является одной из причи расхождения данных разных исследователей по зависимости величин максимума от концентрации. При постоянной электропроводности зависи мость тока максимума от концентрации восстанавливающегося веществ охватывается данным уравнением в интервале изменения концентраци в пределах не более одного порядка.

Указанная выше зависимость в случае восстановления ионов ртути н неподвижной капле может быть выражена аналогичным образом:

$$i_{\text{м}} = 1{,}5\, c_0^{1{,}6} \qquad (\text{для } 0{,}001 N \text{ KCl}); \qquad (9$$

$$i_{\text{м}} = 7{,}0 c_0^{1{,}9} \qquad (\text{для } 0{,}01 N \text{ KCl}); \qquad (10$$

$$i_{\text{м}} = 7{,}8\, c_0^{2} \qquad (\text{для } 0{,}1 N \text{ KCl}). \qquad (11$$

Опыты эти, в особенности с растворами KCl 0,01 и 0,1 N, показываю применимость в известной области концентраций восстанавливающе гося вещества приближенной формулы А. Н. Фрумкина и В. Г. Левич [19]:

$$j_{\text{м}} = kD\varkappa^{-1/2}(2\mu + 3\mu')^{1/2}(nFc_0)^2, \qquad (12$$

где $j_{\text{м}}$ обозначает плотность тока.

При выводе этого уравнения делалось допущение, что величины пад ния потенциала вдоль капли невелики. Из опыта видно, что ток максимум в условиях, когда это требование выполнено, действительно пропорцион лен концентрации в степени, близкой к двум.

Для изучения зависимости величины отрицательных максимумов концентрации восстанавливающегося вещества были использованы опыт только с 0,01 и 0,1 N растворами хлористого калия (капельный электрод отрицательные максимумы цинка появляются лишь при концентрация значительно больших, чем положительные, и 0,01 N растворы посторо него электролита не могли быть использованы.

Зависимость тока максимума от концентрации ионов цинка (капельны электрод) может быть выражена следующими уравнениями:

$$i_{\text{м}} = 0{,}3 c_0^{1{,}7} \qquad (0{,}01 N \text{ KCl}); \qquad (1$$

$$i_{\text{м}} = 0{,}65 c_0^{1{,}8} \qquad (0{,}1 N \text{ KCl}), \qquad (1$$

Зависимость тока максимума от концентрации в случае ионов цин характеризуется меньшими значениями коэффициентов. Скорости движ ния поверхности ртутного электрода обычно в 20 раз меньше, чем в анал гичных случаях для положительных максимумов. Из практической п лярографии тоже известно, что отрицательные максимумы, как правил меньше положительных. Причины этого явления разобраны в работе А. Фрумкина и В. Г. Левича [19].

Выводы

1. Дано объяснение существования оптимальной электропроводнос при которой ток максимума имеет наибольшее значение.

2. Зависимость величины положительного максимума 1-го рода электропроводности раствора, при возрастании последней, от оптима ного значения выражается уравнением с показателем степени при $\varkappa$ — 0,6 до — 0,7, что близко к теоретическому значению —0,5.

3. Зависимость величины тока максимума от концентрации восстанав-ивающегося вещества выражается степенным уравнением с показателем тепени при концентрации, равным 1,6—1,8 в случае капельного электро-а в условиях обычной полярографии, и показателем 2, соответствующим еоретическому значению, в случае неподвижной капли ртути.

Академия наук СССР
Институт электрохимии
Москва

Поступила
16.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin und B. Bruns, Acta phys.-chim. URSS, 1, 232, 1934.
2. Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, А. В. Ванкова и С. Золотаревская, Ж. физ. химии, 13, 786, 1939.
3. З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 20, 293, 1938.
4. Т. А. Крюкова, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 13, 1454, 1939; 15, 475, 1941.
5. Т. А. Крюкова, Ж. физ. химии, 21, 365 1947.
6. H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 831, 888, 1938.
7. M. Stackelberg, C. Antweiler und Kieselbach, Z. Elektrochem., 44, 663, 1938.
8. W. Hans u. M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 54, 65, 1950; 55, 43, 1951.
9. M. Stackelberg, Naturwissenschaften, 37, 68, 1950; Sbornik I mezinar polarogr. Sjezdu, 6, 1, 359, 1951. Praha: Fortschr. chem. Forsch., 132, 42, 229, 1951.
10. H. Strehlow, M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 54, 51, 1950.
11. P. Herasymenko, Chem. listy, 19,172, 1925;Trans. Faraday Soc.,24.267, 1928.
12. Z. Swaer a. K. Suchy, Coll. czechoslov. chem. commun., 7, 25, 1935.
13. Н. Я. Хлопин, Н. А. Рафалович, Г. П. Аксенова, Ж. аналит. химии, 3, 16, 1948; Ж. общ. химии, 18, 1009, 1948.
14. J. Vavruch, Polarograficke maxime v theorii a praxi, Praha, 1949, Coll. czechoslov. chem. commun., 15, 217, 1950.
15. W. Emelianova, J. Heyrovsky, Trans. Faraday Soc., 24, 257, 1928.
16. R. Podroužek, Recneil trav. chim., 44, 591, 1925.
17. P. Herasymenko, J. Heyrovsky, K. Tančakivsky, Trans. Faraday Soc., 25, 152, 1929.
18. И. М. Кольтгоф и Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, М.— Л., 1948.
19. А. Фрумкин и В. Левич, Ж. физ. химии, 19, 576, 1945; 21, 1335, 1947.
20. R. Šimunek, Philos. Mag., 7, 951, 1929.
21. M. Dillinger, Coll. czechoslov. chem. commun., 1, 638, 1929.
22. H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 888, 1938.
23. K. E. Schwarz, H. G. Schröder, M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 48, 6, 1942.
24. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Ж. физ. химии, 26, 731, 1952.
25. Т. А. Крюкова, Заводск. лаборатория, 14, 765, 1948; Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Ж. общ. химии, 15, 294. 1945; Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 23, 819, 1949; Т. И. Попова и Т. А. Крюкова. Ж. физ. химии, 25, 283, 1951.
26. V. Cagliotti, G. Sartori, Bianchi, Gazz. chim. ital., 72, 63, 1942.
27. J. Vavruch, Coll. czechoslov. chem. commun., 15, 217, 1950.
28. Т. А. Крюкова, Ж. физ. химии, 30, 1792, 1956.

POLAROGRAPHIC PEAKS OF THE FIRST ORDER. THE DEPENDENCE OF THE PEAK CURRENT ON THE CONCENTRATION OF THE REDUCIBLE SUBSTANCE AND ON THE ELECTROCONDUCTIVITY OF THE SOLUTION

T. I. Popova and *T. A. Kryukova* *(Moscow)*

Summary

The dependence of the peak current on the concentration of the reducible substance s been determined. This has been found to be expressed by an exponential function with e concentration exponent equal to 1.6—1.8 in the case of the dropping electrode der conditions of conventional polarography and to 2,corresponding to the theoretical lue, in the case of a motionless drop.

The optimum electroconductivity of the solution (linearly related to the reducible bstance concentration) has been found, at which the current of the first order peak has e greatest value. The dependence of the height of the positive first order peak on the ctroconductivity of the solution on increase of the latter from its optimum value is pressed by an equation with the electroconductivity exponent ranging from—0.6 to—0.7, ich approaches the theoretical value of —0.5.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ ИОНА КАДМИЯ

Я. И. Турьян, Ю. С. Милявский и Б. П. Жанталай

Как известно, при электрохимическом определении коэффициенто[в] активности отдельных ионов в широком интервале ионной силы необх[о]дим учет диффузионного потенциала на границе с электродом сравнени[я]. Подобная задача может быть достаточно точно решена при помощи сл[е]дующей гальванической цепи [1]:

$$\mathrm{Hg}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2}\ 0{,}1\,M\ \mathrm{NaCl}\ \ 1\,M\ \mathrm{NaClO_4}\ \left|\begin{matrix} c_x\ \mathrm{NaClO_4} \\ c_y\ \mathrm{Me}^{n+} \\ c_x \gg c_y \end{matrix}\right|\ \text{индикаторный электрод,}\qquad (1)$$

использованной [2] для полярографического определения коэффициент[а] активности иона свинца. Диффузионный потенциал на границе с указа[н]ным электродом сравнения вычисляется по уравнению:

$$-\varphi_{\text{д}} = 0{,}059\frac{U-V}{U+V}\lg\frac{1}{c_x}.\qquad (2)$$

В нашем полярографическом исследовании, наряду с гальваническо[й] цепью (1), использовалась также цепь:

$$\mathrm{Hg}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2}\ 0{,}1\,M\ \mathrm{LiCl}\ \ 1\,M\ \mathrm{LiNO_3}\ \left|\begin{matrix} c_x\ \mathrm{LiNO_3} \\ c_y\ \mathrm{Me}^{n+} \\ c_x \gg c_y \end{matrix}\right|\ \text{индикаторный электрод.}\qquad (3)$$

В отличие от растворов $NaClO_4$, где присутствуют только прост[ы]е ионы Cd^{2+}, в растворе $LiNO_3$ возможно образование $[Cd(NO_3)]^+$ [3], ч[то] должно быть учтено в расчетах коэффициента активности $f_{Cd^{2+}}$.

Для нахождения $f_{Cd^{2+}}$ в $NaClO_4$ при различных ионных силах μ пр[и]менялось уравнение [2]:

$$\lg(f_{Cd^{2+}})_\mu = \frac{[(\varphi_{1/2})_s]_\mu - [(\varphi_{1/2})_s]_{\mu=0}}{0{,}0295} + \lg\frac{(i_s)_\mu}{(i_s)_{\mu=0}},\qquad (4)$$

полученное из известного уравнения Гейровского — Ильковича. Зде[сь] $[(\varphi_{1/2})_s]_\mu$ — потенциал полуволны Cd^{2+} при ионной силе μ, $[(\varphi_{1/2})_s]_{\mu=0}$ — то [же] при $\mu=0$, $(i_s)\mu$ — диффузионный ток Cd^{2+} при ионной силе μ, $(i_s)_{\mu=0}$ — [то] же при $\mu=0$.

При определении $f_{Cd^{2+}}$ в растворе $LiNO_3$ использовалось уравнен[ие]

$$\lg\frac{(f_{Cd^{2+}})_\mu}{1+K_1^0(f_{Cd^{2+}})_\mu c_{NO_3^-}} = \frac{[(\varphi_{1/2})_c]_\mu - [(\varphi_{1/2})_c]_{\mu=0}}{0{,}0295} + \lg\frac{(i_c)_\mu}{(i_c)_{\mu=0}},\qquad (5)$$

полученное нами из уравнения ДеФорда и Юма [4] при учете, н[а]ряду с ионами Cd^{2+}, также $[Cd(NO_3)]^+$ и принимая $f_{NO_3^-} = f_{[Cd(NO_3)]^+}$; K_1^0 — термодинамическая константа устойчивости $[Cd(NO_3)]^+$, равная 2,[…] [3], $c_{NO_3^-}$ — концентрация $LiNO_3$ в *моль/л*.

Остальные величины обозначают то же, что и в уравнении (4), но тносятся к раствору $LiNO_3$.

Полярографические характеристики кадмия и рассчитанные $f_{Cd^{2+}}$ при азличной концентрации $NaClO_4$ и $LiNO_3$ представлены в таблице ($m^{2/3}t^{1/6} =$ = 1,35 *мг*$^{2/3}$*сек*$^{-1/2}$, $c_{Cd^{2+}} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*, $t = 25°$). $\varphi_{1/2}$ выражены относи-ельно соответствующего электрода сравнения (1) (3) и исправлены на

μ, моль/л	NaClO₄				LiNO₃			
	$-\varphi_{1/2}$, V	i_d, μA	$f_{Cd^{2+}}$	$f_{Cd^{2+}}$[10]	$-\varphi_{1/2}$, V	i_d, μA	$f_{Cd^{2+}}$ без учета комплек-сообразов.	$f_{Cd^{2+}}$ с учетом комплек-сообразов.
0,000	0,6345	0,62	1	1	0,6505	0,61	1	1
0,010	0,6430	0,74	0,615	0,657*	—	—	—	—
0,020	—	—	—	—	0,6596	0,62	0,500	0,513
0,025	0,6454	0,78	0,537	—	—	—	—	—
0,030	—	—	—	0,549	0,6607	0,64	0,473	0,492
0,035	0,6484	0,80	0,434	—	0,6605	0,64	—	—
0,050	0,6496	0,76	0,376	—	—	—	—	—
0,060	—	—	—	0,473	—	—	—	
0,100	0,6547	0,77	0,256	0,417	0,6680	0,64	0,267	0,286
0,200	0,6561	0,77	0,230	—	—	—	—	
0,300	0,6564	0,79	0,230	0,352	0,6719	0,65	0,197	0,232
0,600	0,6570	0,76	0,211	0,304	0,6753	0,67	0,156	0,205
,000	0,6524	0,72	0,286	—	0,6755	0,63	0,147	0,235
,000	0,6452	0,68	0,475	—	0,6707	0,59	0,200	—
,000	0,6374	0,66	0,850	—	0,6625	0,55	0,354	—
,000	0,6151	0,53	3,89	—	0,6501	0,50	0,849	—

* $\mu = 0{,}012$.

ическое падение напряжения, а также на величину диффузионного енциала.

$(i_s)_{\mu=0}$ и $(i_c)_{\mu=0}$ находились экстраполяцией кривой $(i)_\mu - \mu$ к $\mu = 0$ с. 1). $(i_s)_\mu$ в $LiNO_3$ незначительно изменялся с концентрацией фона с. 1), что дало возможность опре-ить с достаточной точностью и $_{=0}(NaClO_4)$, так как $(i_s)_{\mu=0} = (i_c)_{\mu=0}$. $_{/2})_s]_{\mu=0}$ и $[(\varphi_{1/2})_c]_{\mu=0}$ определялись кже экстраполяцией к $\mu = 0$. При м предварительно вычислялись

$$)_{испр} = (\varphi_{1/2})_\mu + 0{,}0295 \lg \frac{(i)_\mu}{(i)_{\mu=0}}, \qquad (6)$$

троились графики $(\varphi_{1/2})_{испр} - \sqrt{\mu}$. 1), из которых следует наличие ейной зависимости $(\varphi_{1/2})_{испр} - \sqrt{\mu}$ оть до $\mu = 0{,}05$—$0{,}1$ с наклоном 0, что согласуется с предельным ном Дебая. Дебаевская область ентраций показана также пунк-ой прямой на рис. 2.

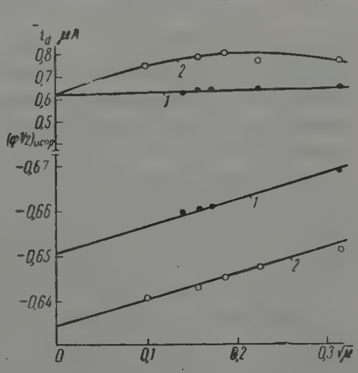


Рис. 1. Зависимости $i_d - \sqrt{\mu}$ и $(\varphi_{1/2})_{испр} - \sqrt{\mu}$: *1* — $LiNO_3$; *2* — $NaClO_4$

Из рис. 2 видно, что зависимость $f_{Cd^{2+}} - \mu$, как и зависимость $f_{Pb^{2+}} - \mu$ [2], одит через минимум, находящийся при $\mu = 0{,}3 - 0{,}6$. При $\mu \approx 3$ приближается к единице и при дальнейшем увеличении μ стано-я значительно больше единицы. Как и следовало ожидать, при малых μ

(до 0,05), $f_{Cd^{2+}} \approx f_{Pb^{2+}}$ (рис. 2), а при бóльших μ $f_{Pb^{2+}}$ несколько боль $f_{Cd^{2+}}$. Прохождение кривой $f_{Cd^{2+}} - \mu$ через минимум объясняет уже н блюдавшийся в литературе [5] минимум на кривой зависимости ($\varphi_{1/2}$ от концентрации фона.

$f_{Cd^{2+}}$ в $LiNO_3$, рассчитанные с учетом и без учета комплексообра вания (таблица), при $c_{NO_3^-} \leqslant 0{,}1\ M$ практически совпадали. При бóльш $c_{NO_3^-}$ необходим учет комплексообразования. Интересно отметить, ч найденные с учетом комплексоо разования $f_{Cd^{2+}}$ в $LiNO_3$ при $\mu \leqslant$ оказались близкими к соответс вующим $f_{Cd^{2+}}$ в $NaClO_4$ (табл ца). Аналогичные расчеты д $c_{NO_3^-} > 1M$ привели к физичес нереальным $f_{Cd^{2+}}$, что, по-видим му, объясняется нарушени равенства $f_{NO_3^-} = f_{[Cd(NO_3)]^+}$.

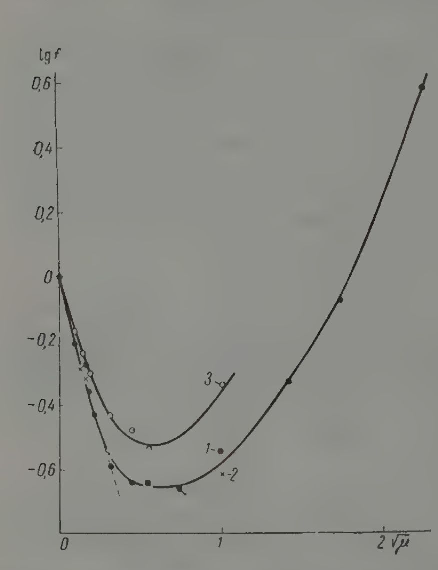


Рис. 2. Зависимость $\lg f - \sqrt{\mu}$: 1 — Cd^{2+} в $NaClO_4$; 2 — Cd^{2+} в $LiNO_3$; 3 — Pb^{2+} в $NaClO_4$

Следует отметить, что это венство нарушается в какой мере и в случае хлористых и данистых комплексов кадмия, видно из следующего сопостав ния ($K_{[CdX]^+}$ — стехиометричес константа устойчивости $[CdX]^+$

$$\frac{(K_{CdCl})_{\mu=2}}{(K_{CdCl})_{\mu=1}} = 1{,}2\,[6] \text{ и } \frac{(f_{Cd})_{\mu=2}}{(f_{Cd})_{\mu=1}} =$$

$$\frac{(K_{CdCl})_{\mu=3}}{(K_{CdCl})_{\mu=2}} = 1{,}3\,[6] \text{ и } \frac{(f_{Cd})_{\mu=3}}{(f_{Cd})_{\mu=2}} =$$

$$\frac{(K_{Cd(CNS)})_{\mu=3}}{(K_{Cd(CNS)})_{\mu=2}} = 2{,}0 - 2{,}2\,[7-9]$$

$$\frac{(f_{Cd})_{\mu=3}}{(f_{Cd})_{\mu=2}} = 1{,}8.$$

Тем не менее, анализ изменения как первой, так и последующих сте метрических констант устойчивости хлористых и роданистых комплек кадмия и свинца с изменением μ (в области бóльших μ) показывает, глáвную роль в этом играет изменение $f_{Me^{2+}}$ с изменением μ.

В таблице приводятся для сравнения $f_{Cd^{2+}}$, найденные [10] потен метрическим методом в растворах $Cd[CCl_3COO]_2$. При малых μ ($\leqslant$ наши результаты хорошо согласуются с данными [10]. При бóльш различие в соответствующих значениях $f_{Cd^{2+}}$ объясняется, по-видим значительным различием в природе электролитов $NaClO_4$ и $Cd(CCl_3C$

В заключение отметим, что использование нашей величины $(f_{Cd^{2+}})_{\mu=}$ $= 0{,}256 - 0{,}286$ для расчета $(\varphi_{1/2})_{Cd}$ [5] вместо несколько боль $(f_{Cd^{2+}})_{\mu=0,1} = 0{,}41$ [5] дает лучшее совпадение $(\varphi_{1/2})_{расч}$ с $(\varphi_{1/2})_{эксп}$.

Выводы

1. Полярографическим методом с применением специальной га нической цепи, позволившей достаточно точно рассчитать диффузио потенциал, определены коэффициенты активности простого иона ка в отсутствие комплексообразования (растворы $NaClO_4$) и при части образовании комплекса $CdNO_3^+$ (растворы $LiNO_3$) в широком инте **ионной силы** (μ).

2. Показано, что потенциал полуволны кадмия, исправленный на изменение диффузионного тока, линейно меняется с $\sqrt{\mu}$ вплоть до $= 0{,}05 - 0{,}1$, что связано с изменением коэффициента активности по предельному закону Дебая.

3. Зависимость $f_{Cd^{2+}} - \mu$ проходит через минимум при $\mu = 0{,}3 - 0{,}6$. При $\mu \cong 3$ $f_{Cd^{2+}}$ приближается к единице и при дальнейшем увеличении μ становится значительно больше 1.

4. $f_{Cd^{2+}}$ в $LiNO_3$, рассчитанные с учетом и без учета комплексообразования, при $C_{NO_3^-} \leqslant 0{,}1\,M$ практически совпадали между собой и с $f_{Cd^{2+}}$ в $NaClO_4$. При $C_{NO_3^-} > 0{,}1\,M$ вплоть до $1\,M$ учет комплексообразования приводит к таким же значениям $f_{Cd^{2+}}$, что и в растворах $NaClO_4$.

Кишиневский государственный университет

Поступила 21.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. M. Hershenson, M. E. Smith a. D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc., 75, 507, 1953.
2. P. Papoff e M. Caliumi, Gazz. chim. ital., 84, 1006, 1954.
3. E. C. Righellato a. C. W. Davies, Trans. Faraday Soc., 26, 592, 1930.
4. D. D. DeFord a. D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5321, 1951.
5. D. D. DeFord a. D. L. Andersen, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3918, 1950.
6. C. E. Vanderzee a. H. J. Dawson, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5659, 1953.
7. I. Zeden, Z. phys. Chem., A188, 160, 1941.
8. D. N. Hume, D. D. DeFord a. G. C. B. Cave, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5323, 1951.
9. Я. И. Турьян, Н. И. Бондаренко, Ж. неорган. химии, 4, 1070, 1959.
10. F. Kertesz, J. chim. phys., 35, 367, 1938.

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF THE ACTIVITY COEFFICIENTS OF CADMIUM

Ya. I. Tur'yan, Yu. S. Milyavskiĭ and *B. P. Zhantalai (Severodonetsk)*

Summary

The activity coefficients of the simple cadmium ion in the absence of complexation ($NaClO_4$ solutions) and in the partial formation of the $CdNO_3^+$ complex ($LiNO_3$ solution) have been determined over a wide range of ionic strengths (μ) by a polarographic method, employing a special galvanic circuit that permitted calculation of the diffusion potential with sufficient accuracy.

The half wave potential of cadmium corrected for the changes in the diffusion current has been shown to vary linearly with $\sqrt{\mu}$ all the way up to $\mu = 0.05$—0.1, a fact that is connected with change in the activity coefficient according to Debye's law. The $f_{Cd^{2+}}$ μ relation passes through a minimum at $\mu = 0.3$—0.6. At a value of $\mu \cong 3$ $f_{Cd^{2+}}$ approaches unity, becoming considerably more than unity on further increase of μ.

The values of $f_{Cd^{2+}}$ in $LiNO_3$ calculated with and without account of complexation at $C_{NO_3^-} \leqslant 0.1\,M$ practically coincided with each other and with $f_{Cd^{2+}}$ in $NaClO_4$. For $C_{NO_3^-} > 0.1M$ up to $1\,M$ correction for complexation leads to the same values of $f_{Cd^{2+}}$ as in the case of $NaClO_4$ solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

VI. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИНДИЯ И ГЕРМАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И МИКРОСТРУКТУРУ ОЛОВА

Н. Л. Покровский и Д. С. Тиссен

Уже неоднократно отмечался [1—3] как теоретический, так и практи-ческий интерес изучения влияния малых примесей на поверхностное на-тяжение (σ) жидких металлов, а при их переходе в твердое состояние де-ствия на микроструктуру, микротвердость, температуру рекристаллиза-ции и другие свойства. В нашей работе была поставлена задача получи новые экспериментальные данные, характеризующие поведение примес на жидкой и твердой поверхности олова. На этот раз при выборе прим сей были приняты во внимание не только их возможные активные ил инактивные свойства [1], но также были учтены растворимость примес как в твердом, так и в жидком олове, их значения σ в чистом виде, темпер туру плавления и другие свойства. Нас интересовали примеси, облада щие, во-первых, близкими значениями σ по сравнению с таковым для ол ва; во-вторых, примеси с резко различными температурами плавления, сравнению с чистым оловом, и растворимые в нем как в жидком, так и твердом состоянии. Оказалось, что всем этим условиям вполне отвеча примеси индия и германия (таблица).

Физико-химические данные для олова, индия и германия

Элемент	Т. пл., °С	Плотность, $г/см^3$ при 20°	σ вблизи точки плавления, *дн/см*	Растворимость в твердом состоянии, ат. %
Олово	231,9	7,30	544	
Индий	156,4	7,30	559 [4]	6 [5]
Германий	959	5,36	600 [6]	>0,5 [7,8]

Экспериментальная часть

Измерения поверхностного натяжения олова и его растворов с индием и гер нием проводились по методу максимального давления в капле в приборе, конструкц которого уже подробно описана в одной из наших работ [9]. Там же приведено о сание всей установки в целом, техники постановки опытов, приготовления раство и т. п. В качестве дополнения здесь мы остановимся на одном методическом вопр который, по нашему мнению, имеет существенное значение. Выяснилось, что при ры для наших опытов, изготовлявшиеся из стекла марки № 46 (так называемого « либденового» стекла), после окончательного промывания дистиллированной во нельзя сушить при нагревании. При этом влага действует на стекло, образуя на поверхности налеты. Особенно от этого страдают стенки капилляра, представляющ собой наиболее важную деталь прибора, так как на его горизонтальном срезе и п исходит образование металлических капель. По нашим наблюдениям в прибора такими капиллярами в некоторый момент после 15—20 согласующихся измере капли жидкого металла начинали срываться, не достигая среза капилляра. По-ви мому, происходило смачивание жидким металлом разъеденных стенок капилля и обычное образование металлических капель на срезе капилляра прекращал Подобное явление было описано в работе [4], посвященной измерениям капилляр методом поверхностного натяжения олова, свинца и индия, авторы которой суш свои кварцевые капилляры в пламени горелки.

Поверхностное натяжение олова, неоднократно ›пределявшееся различными авторами, изучено достаточно полно, и литературные данные находятся в удовлетворительном согласии. Тем не менее, представляло интерес измерить σ олова, очищенного зонной плавкой, одержавшего суммарное количество примесей меньше, ем $2 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Мы впервые получили возможность аботать с оловом такой читоты. Отсутствие в нем значительных количеств примесей давало повод предположить, что такое олово должо обладать наиболее высоим σ. Однако это не подтвердилось. Значение σ для олоа, очищенного зонной плавой, оказалось совпадающим таковым для олова, очищенного нагреванием при 000° в вакууме (рис. 1). Это можно объяснить тем, что примеси с малой пругостью пара (железо, медь и др.), удаляемые зонной плавкой, неактивы на поверхности жидкого олова. Для таких технологических примесей, ак свинец, висмут и сурьма, активных по отношению к жидкому олову, ба метода очистки оказываются одинаково эффективными [10].

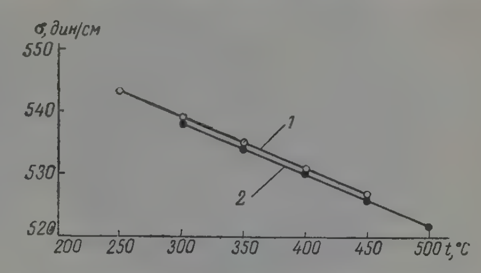


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения олова от температуры: *1* — олово, очищенное зонной плавкой; *2* — олово, очищенное высокотемпературным прогревом в вакууме

Поверхностное натяжение растворов олово—ндий изучалось в интервале температур 250—50° с концентрациями индия от 0,34 до 2,42 ат.%. Содержание примесей в применявшемся индии было не выше $1 \cdot 10^{-3}$ вес.%. Благодаря близким значениям плотности олова и индия изучение σ этих растворов облегчалось, так как не было необходимости в измерениях их плотности. Для вычисления σ этих растворов пользовались соответствующими значениями плотности чистого олова.

Результаты измерений представлены на рис. 2. Оказывается, что для менее концентрированных растворов в интервале температур 300—350° наблюдается слабое понижение σ олова. В дальнейшем, с ростом концентрации индия и повышением температуры σ олова увеличивается. Обнаруженный эффект выражен очень слабо и лишь слегка превышает ошибку опыта (± 1 *дн/см*). Пожалуй, более правильно считать, что индий ведет себя нейтрально на жидкой оловянной поверхности.

ис. 2. Влияние на поверхостное натяжение олова присей германия: *1* — 400°, — 450°, *3* — 500°; индия: — 300°, *5* — 350°, *6* — 400°, *7* — 450°

Поверхностное натяжение растворов олово—германий изучалось в интервале температур 400—500° и концентраций от 0,5 до 2 ат.%. Для приготовления растворов был использован очиенный зонной плавкой высокоомный германий. Из данных, представленых на рис. 2, следует, что германий в этой области концентраций совеменно не изменяет σ олова. Различие в плотностях олова и германия (см. блицу) потребовало дополнительных измерений плотности исследуемых астворов. Они проводились при соблюдении определенной последователь-

ности параллельно с измерениями σ растворов в одном и том же приборе. До 0,5 ат.% германий практически не изменяет плотности олова; при со-держании германия до 2 ат.% плотность олова слегка уменьшается (н более, чем на 0,3%).

Исследование микроструктуры сплавов обнару-жило, что примеси индия и германия по сравнению с их поведением в жид-ком олове оказывают более определенное действие на его структуру и ки-нетику кристаллизации. Нами исследовались сплавы, содержащие приме-си индия и германия в пределах их полной растворимости в твердом олове а именно от 0,005 до 0,4 ат.%. Образцы для опытов готовились в стеклян-ных ампулах под вакуумом ($1 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст.). После тщательного переме-шивания жидкий расплав фильтровался через капилляр и стекал в прием-ник, на дне которого находилась круглая стеклянная пластинка. Получавшиеся цилиндрической формы образцы с диаметром 6—8 *мм* бла-годаря стеклянной пластинке * имели на одном конце ровную горизонталь-ную поверхность и были вполне пригодны для электролитической поли-ровки [11].

Следующий этап приготовления образцов заключался в химическо травлении его поверхности 10%-ным раствором персульфата аммония посл продолжительной электролитической полировки, во время которой сни-мался слой (2—3 *мм*) с тем, чтобы исключить возможное влияние стеклян-ной пластинки на структуру исследуемых сплавов. Примененный трави-тель во всех случаях оказывался вполне пригодным, кроме сплавов олово-германий с содержанием германия 0,4 ат.%. При их травлении наблюда-лись отдельные недостаточно протравленные участки поверхности обра-ца, что затрудняло получение четких микрофотографий, хотя визуальн под микроскопом все детали структуры образцов были вполне различим

Очень существенно, что при этом способе приготовления образцов с вершенно исключалась их механическая обработка, как, например, ра пиловка, заторцовывание на станке и т. п. Известно, что для металло рекристаллизующихся при комнатной температуре (олово, свинец), сове шенно непригодна механическая шлифовка и полировка образцов д металлографического анализа. Установлено [12], что образцы олова, шл фованные и полированные механическим путем, имели рекристаллизова ный слой около 30 μ. Структура этого слоя не имела ничего общего структурой всего оловянного образца. Это подтверждается также наши собственными опытами. На рис. 3, *a* представлена структура такого м ханически наклепанного и рекристаллизованного слоя олова. Замети что механически не напряженный литой образец олова имеет на поверхн сти шлифа не больше двух-трех зерен. В одной из наших прежних раб [3] применялся механический способ приготовления шлифов олова и сплавов. Хотя при этом они подвергались глубокому травлению, возмо но снимавшему наклепанный слой. Несмотря на это, полученные резу таты все-таки требуют дальнейшего уточнения и проверки. В этой свя нам хотелось бы указать на работу В. И. Карпова [31], содержаш указанные недостатки; вместе с тем результаты этой работы подробно суждаются с соответствующими выводами в монографии В.Д.Кузнецова[1

Для выяснения характера влияния примесей на микроструктуру ол существенное значение имела скорость охлаждения в процессе кристал зации расплавов. В нашей работе мы имели две серии образцов, получ ных в режиме быстрого и медленного охлаждения. Соответственно скоро охлаждения были 7 и 0,7° в минуту. В режиме медленного и быстрого лаждения для чистого олова и олова, содержащего индий и германий в личествах 0,05 и 0,005 ат.%, наблюдается крупнозернистая структу На поверхности шлифа видно не больше 2—3 зерен. Во всех этих случа наблюдается структура, представленная микрофотографией рис. 3,*b*. В

* Метод стеклянной пластинки был применен [в работе [2].

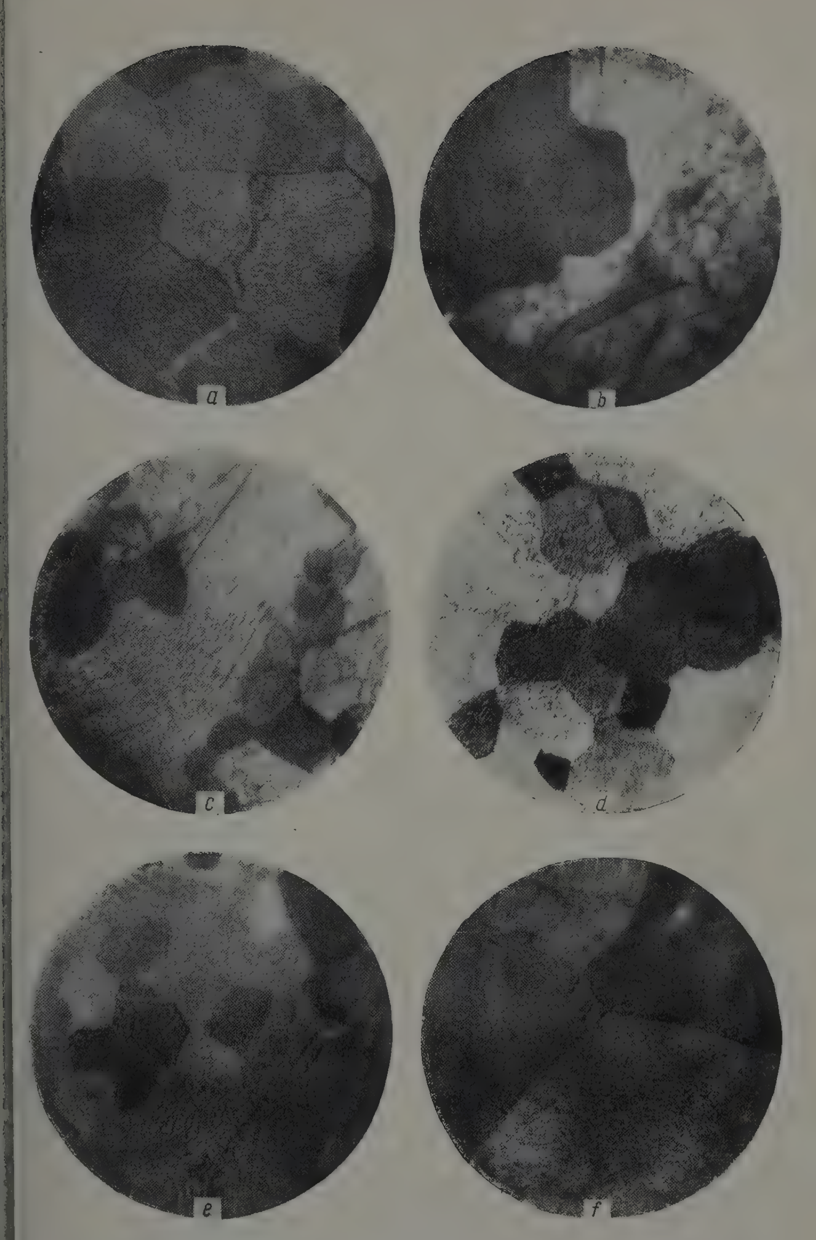


Рис. 3. Влияние примесей германия и индия на структуру олова: *a* — олово после механической полировки, × 150; *b* — олово — германий (0,05 ат. %), × 15; *c* и *d* — олово — германий (0,4 ат. %) при скорости охлаждения 7 и 0,7° в минуту, × 25; *e* и *f* — олово — индий (0,4 ат. %) при скорости охлаждения 7 и 0,7° в минуту, × 25

южно, что в этой области концентраций примеси германия и индия ведут ебя подобно инактивным добавкам, которые не должны вызывать увели-ения степени дисперсности структуры первичной кристаллизации [1].

Условия кристаллизации усложняются при переходе к сплавам с кон-центрацией примесей около 0,4 ат.%. Здесь в зависимости от скорости ох-лаждения расплавов олова германий и индий по-разному влияли на его труктуру. Для примесей германия, независимо от скорости охлаждения лова, наблюдается значительное увеличение его степени дисперсности рис. 3, *c* и *d*), тогда как действие примесей индия на литую структуру оло-а зависело от скорости его охлаждения. Германий в результате его край-е ограниченной растворимости в твердом олове вытеснялся на поверх-ость растущих зерен олова и затруднял их рост. Кроме того, благодаря ысокой температуре плавления, по сравнению с оловом, германий был состоянии образовывать дополнительные центры кристаллизации. Имен-о вследствие этих двух причин наблюдается заметное измельчение струк-уры олова.

Индий, несмотря на то что его концентрация далека от насыщения, при ыстром охлаждении, очевидно, не успевал продиффундировать в расту-щие зерна олова. Это тормозило рост зерен олова, приводя к образованию елкозернистой структуры. В этом случае индий действовал аналогично лохо растворимой примеси (рис. 3, *e*). При медленном охлаждении олова словия для растворения индия в нем улучшались, и в результате получа-ась крупнозернистая структура (рис. 3, *f*). Возможно, что если охлаж-ать такие сплавы в равновесных условиях, то это привело бы к образова-ию структуры чистого олова.

Из наших наблюдений выяснилось, что примеси германия и индия при воем нейтральном поведении на жидкой оловянной поверхности оказы-ают существенное влияние на литую структуру и кинетику кристаллиза-ии олова.

Выводы

1. Измерено в интервале температур 250—500° поверхностное натяже-ие олова, очищенного зонной плавкой и длительным прогревом при 1000° вакууме. Оба сорта олова имели в пределах ошибки опыта одинаковые начения поверхностного натяжения.

2. Измерено поверхностное натяжение растворов олова с индием и гер-анием в области концентраций 0,5—2,4 ат.% и в интервале температур 00—500°. Установлено, что индий и германий в пределах ошибки опыта е изменяют поверхностного натяжения олова.

3. Примеси индия и германия в количествах 0,005—0,05 ат.% не вли-ют на литую структуру олова.

4. Примеси индия и германия в количестве 0,4 ат.% заметно влияют а степень дисперсности олова. Германий примерно одинаково измельча-т структуру олова, закристаллизованного как в быстром, так и в медлен-ом режиме охлаждения. Напротив, влияние индия на структуру олова ависит от скорости охлаждения. При скорости охлаждения олова 0,7° минуту его структура получается крупнозернистой; при скорости 7° минуту она оказывается мелкозернистой.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
22.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гос-техизд., М., 1957.
. Н. Л. Покровский, Н. Д. Галанина, Ж. физ. химии, 23, 224, 1949.
. Н. Л. Покровский, М. Саидов, Ж. физ. химии, 29, 1601, 1955.
. M. A. Melford, T. P. Hoar, J. Inst. Metals, 85, 197, 1956.
. J. C. Blade, E. C. Ellwood, J. Inst. Metals, 85, 30, 1956.

6. P. H. Keck, W. van Horn, Phys. Rev., 91, 512, 1953.
7. H. Stöhr, W. Klemm, Z. anorgan. Chem., 241, 305, 1939.
8. W. Guertler, M. Pirani, International Tin Research and Developmen Council, № 50, 1937.
9. Н. Л. Покровский, М. Саидов, Физ. металлов и металловедение, 2 547, 1956.
10. Б. Н. Александров, Б. И. Веркин, Б. Г. Лазарев, Физ. металлов и металловедение, 2, 100, 1956.
11. P. A. Jaconet, International Tin Research and Development Council, № 90 1939.
12. L. Capdecomme, Métaux (Corros-inds.), 16, 77, 1941.
13. В. И. Карпов, Тр. Сибирск. физ-техн. ин-та при Томском ун-те, 5, 1939.
14. В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Гостехизд., М., 1954 стр. 255—256.

THE PROPERTIES OF METALLIC SOLUTIONS

VI. THE EFFECT OF INDIUM AND GERMANIUM ADMIXTURES ON THE SURFACE TENSION AND MICROSTRUCTURE OF TIN

N. L. Pokrovskii and *D. S. Tissen* (*Moscow*)

Summary

The surface tension of tin and its solutions with indium and germanium of concentr tions ranging from 0.4 to 2.4 at.% has been studied over the temperature range 250 500° by means of the maximum bubble pressure method. Two specimens of tin were em loyed. One was obtained by zone melting purification, the other by prolonged heati in vacuum at 1000°. Both types were found to have the same values for the surface tensi within the limits of experimental error. Indium and germanium admixtures did not chan the surface tension of liquid tin, but they affected its microstructure and the kineti of its crystallization. The effect depended primarily upon the solubility of the admi tures in the solid tin.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV *1960* *№ 6*

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ ХЛОРОКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

I. ДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ХЛОРИТА НАТРИЯ

Л. Т. Бугаенко, Е. П. Калязин и Н. А. Бах

В реакциях радиационного окисления или восстановления в водных астворах мы часто сталкиваемся со случаями глубокого превращения астворенного вещества, как, например, восстановление $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} [1], nO_4^- до Mn^{2+} [2], окисление S^{2-} до SO_4^{2-} [3]. Естественно считать, что та-ое превращение с передачей многих электронов происходит через проме-уточные ступени, как это и было показано в случае восстановления иона ерманганата: Mn(VII)→Mn(VI)→Mn(IV)→Mn^{2+} (II) [4]. Для большинства имических систем такую последовательность проследить не удается, так ак соединения промежуточной валентности нестойки или не идентифици-ованы.

Для выяснения закономерности последовательных превращений, вы-ванных действием ионизирующих излучений, целесообразно выбрать та-ую химическую систему, в которой были бы известны все промежуточные оединения. Таким объектом может явиться группа соединений хлора, которой известны соединения всех валентных состояний хлора (от —1 о+7): Cl^-, Cl_2, ClO^-, ClO, ClO_2^-, ClO_2, ClO_3^-, ClO_3, ClO_4^-. Химия этих со-динений изучена достаточно полно, однако данных по их радиационным ревращениям очень мало.

Известно, что в водном растворе ион перхлората [5] восстанавливается ри облучении до хлората и хлорида, хлорат восстанавливается до хло-ида [6], а хлорид в концентрированном растворе окисляется до гипохло-ита [7]. Твердый перхлорат [6, 8] восстанавливается до хлорида и хлора-а, твердый хлорат восстанавливается до хлорида [6] и окисляется до пер-лората [9]. Появление хлорида при облучении перхлората и хлората по-воляет предположить, что различные хлорокислородные соединения ис-ытывают под действием излучения глубокие превращения, включающие есколько промежуточных ступеней.

Проводящиеся в лаборатории радиационной химии МГУ исследования адиационно-химических превращений хлорокислородных соединений меют целью выяснение общих закономерностей этих процессов. В настоя-ей статье приведены данные по превращению иона ClO_2^- под действием ентгеновского излучения в нейтральном водном растворе хлористокис-ого натрия и дано качественное объяснение наблюдаемым явлениям.

Экспериментальная часть

Методика. Хлорит натрия готовился из хлората натрия в две стадии [10] осстановлением хлората калия щавелевой кислотой в сернокислой среде до двуоки-и хлора и последующим восстановлением двуокиси хлора цинком до хлорита цинка. лорит цинка переводился в хлорит натрия подщелачиванием гидроокисью натрия. сследуемый хлорит содержал меньше 1% примесей — хлората и хлорида натрия.

В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа РЦ-3А [11], работавшая в режиме 65 kV и 200 mA. Определенная по ферросульфату ощность дозы имела величину 1,4—2·10^{16} eV/*мл сек*. Выход окисления железа ринимался равным 15,6 иона/100 eV [12].

Облучение производилось в ячейках из молибденового стекла с тонкой передней стенкой при 20±1°. Перед облучением раствор насыщался в течение получаса азотом, водородом или кислородом. Для очистки от кислорода азот пропускался при 300° через трубку с медью, осажденной на силикагеле, и трубку с активированным углем. Кислород и водород, полученные электролизом, очищались обычными методами.

В облучаемых растворах определялось содержание хлорида, гипохлорита, хлорита, двуокиси хлора, хлората и перекиси водорода. Анализ выделяющегося газа не производился.

Для определения хлорита, двуокиси хлора и перекиси водорода использовался спектрофотометр СФ-4 с кюветой 10 *мм*. Концентрация хлорита определялась по поглощению при 260 mμ [13]. В интервале концентраций $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* оптическая плотность подчиняется закону Ламберта—Бера. Молярный коэффициент поглощения равен 150. Концентрация двуокиси хлора определялась при 350 mμ [13]. В интервале концентраций $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* оптическая плотность такж подчиняется закону Ламберта—Бера. Молярный коэффициент поглощения раве 1300. Концентрация перекиси водорода определялась по величине оптической плот ности титанового комплекса [14] при 410 mμ.

Для определения хлорида, гипохлорита и хлората использовался фотоэлектро колориметр ФЭК-1. Концентрация гипохлорита определялась по выделению йода бикарбонатной среде. Двуокись хлора предварительно вытеснялась воздухом. Хлори определялся нефелометрически после образования хлорида серебра в нейтрально среде. Вместе с хлоридом при этом определяется и гипохлорит. Концентрация хлори да находилась по разности.

Для анализа хлората была применена видоизмененная методика определени окислителей (гипохлорита) метилоранжем [7]. Перед анализом все прочие окислител (гипохлорит, хлорит, двуокись хлора и перекись водорода) разрушались сульфито натрия в слабокислой среде. Избыток сульфита окислялся воздухом. Анализируемы образец (объемом 2 *мл*) подкислялся 3,5 *мл* концентрированной соляной кислоты, по сле чего прибавлялся метилоранж до появления окраски. Затем раствор разбавлял водой до общего объема 25 *мл*. По оптической плотности полученной окраски ра считывалась концентрация хлората. Точность метода ~5%.

Баланс по хлору для всех продуктов превращения хлорита сводится в предела ~ 5%.

П о л у ч е н н ы е р е з у л ь т а т ы. На рис. 1, 2 и 3 представлен кривые убыли иона ClO_2^- и кривые накопления продуктов радиолиза зависимости от поглощенной энергии в 0,001 *M* нейтральном водном ра творе $NaClO_2$, насыщенном соответственно азотом, водородом и кислор дом. Во всех случаях наблюдается окисление иона хлорида до двуокис хлора и хлората, а также восстановление до хлорида. В растворах, нась щенных азотом и водородом, наблюдается, кроме того, образование гип хлорита. Перекись водорода образуется во всех случаях, но в раствора

Выходы продуктов превращения, рассчитанные для дозы $5 \cdot 10^{18}$ eV/*мл*

Насыщающий газ	Выходы, молекулы/100 eV		
	N_2	H_2	O_2
Расход ClO_2^-	2,3	2,3	0,4
Образование ClO^-	0,4	0,4	0,0
» Cl^-	0,6	0,6	0,3
» ClO_2	1,1	1,1	0,02
» ClO_3^-	0,2	0,2	0,07
» H_2O_2	0,0	0,0	0,6

насыщенных H_2 и N_2, она появляется после некоторой дозы облучени Радиационное поведение хлорита в растворах, насыщенных азотом и вод родом, очень сходно. В отличие от этих растворов, в которых выходы пр вращения быстро изменяются по мере возрастания дозы, в растворах, н сыщенных кислородом, наблюдается плавный ход концентрации проду тов радиолиза в зависимости от поглощенной энергии с почти постоя ным выходом в исследованной области доз.

В таблице приведены величины выходов всех проанализированн продуктов радиолиза, рассчитанные для дозы $5 \cdot 10^{18}$ eV/*мл*.

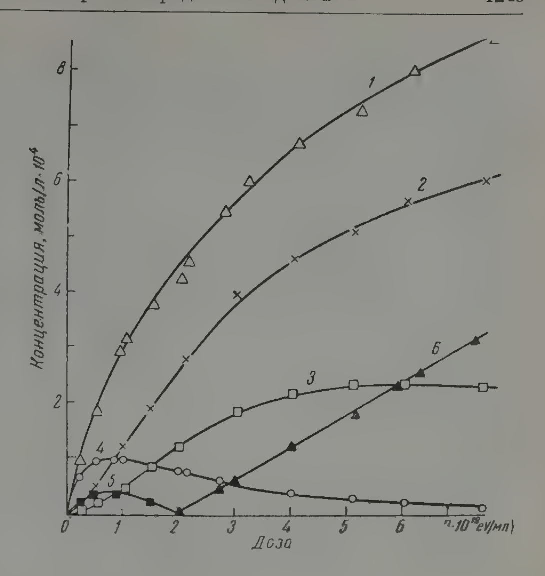


Рис. 1. Радиационное превращение иона хлорита в растворе, насыщенном азотом: *1* — расход иона ClO_2^-; *2* — образование иона Cl^-; *3* — образование иона ClO_3^-; *4* — образование ClO_2; *5* — образование иона ClO^-; *6* — образование H_2O_2

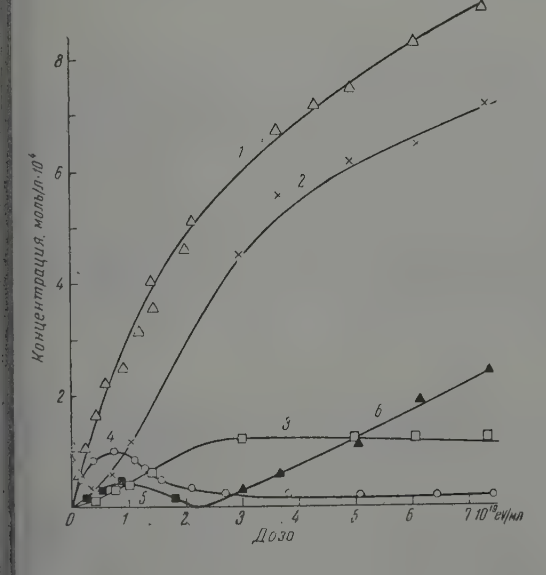


Рис. 2. Радиационное превращение иона хлорита в растворе, насыщенном водородом: *1* — расход иона ClO_2^-; *2* — образование иона Cl^-; *3* — образование иона ClO_3^-; *4* — образование ClO_2; *5* — образование иона ClO^-; 6 — образование H_2O_2

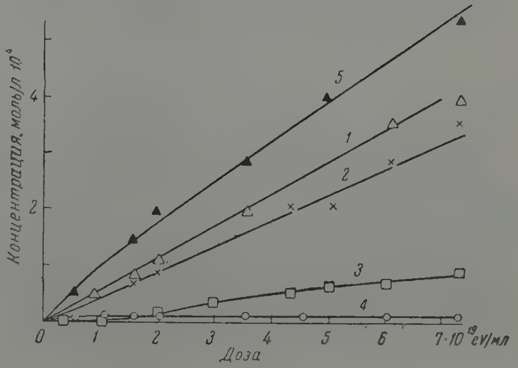


Рис. 3. Радиационное превращение иона хлорита в растворе, насыщенном кислородом: *1* — расход иона ClO_2^-; *2* — образование иона Cl^-; *3* — образование иона ClO_3^-; *4* — образование ClO_2; *5* — образование H_2O_2

Естественно ожидать, что при быстром падении выходов с дозой, которое наблюдается в растворах, насыщенных азотом и водородом (рис. 1 и 2), полученные нами значения выходов для дозы $5 \cdot 10^{18}$ eV/*мл* заметно ниже начальных. Это действительно имеет место, как видно из кривой накопления двуокиси хлора, полученной при малых дозах облучения (рис. 4). Выход, рассчитанный по касательной к начальному участку кривой, составляет 2,6 молекулы/100 eV, в то время как рассчитанный для дозы $5 \cdot 10^{18}$ eV/*мл* — 1,1 молекулы/100 eV. К сожалению, примененные аналитические методы не позволяют определить начальные выходы других продуктов при столь же малых дозах.

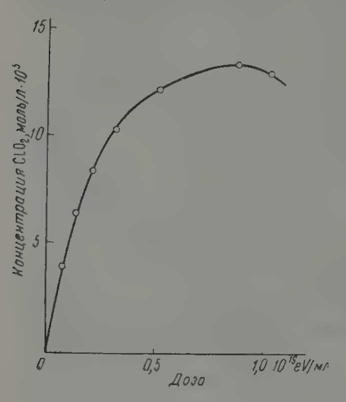


Рис. 4. Кривая накопления двуокиси хлора в растворе, насыщенном азотом, при малых дозах облучения

Обсуждение результатов

Радиационно-химические превращения растворенного вещества в разбавленных водных растворах, к которым относится исследуемый раствор, происходят в результате реакций с продуктами радиолиза воды — радикалами OH и H, молекулярным водородом и перекисью водорода. Ни H_2, ни H_2O_2 не взаимодействуют в нейтральной среде с ионом хлорита; следовательно, наблюдаемые процессы восстановления и окисления иона ClO_2^- вызываются радикалами H и OH.

По аналогии с другими реакциями радиационного восстановления взаимодействие иона ClO_2^- с атомом водорода можно представить следующей схемой:

$$ClO_2^- + H \rightarrow ClO + OH^-, \quad (1)$$

с образованием нестойкого радикала ClO, определить который непосредственно не удается. Существование такого радикала доказано спектроскопически в газовой фазе при фотолизе двуокиси и моноокиси хлора, фотоокислении хлора и др. [15]. ClO — очень нестойкое соединение; время его жизни — сотые доли секунды [16]. Поведение его в водной среде не изучалось, но следует ожидать, что он будет вести себя так же, как и другие четновалентные окислы хлора: ClO_2 и ClO_3, т. е. диспропорционировать, давая соединения хлора, имеющие валентность на единицу меньше и на единицу больше исходной молекулы:

$$2ClO + H_2O \rightarrow ClO^- + ClO_2^- + 2H^+. \quad (2)$$

Боуен и Чонг [17], исследовавшие фотолиз двуокиси хлора в водной среде, также предполагают диспропорционирование радикала ClO.

Ион гипохлорита не является конечным продуктом восстановления хлорита; в растворе накапливается и хлорид. Кривые накопления иона ClO^- (рис. 1 и 2) имеют максимум, совпадающий по дозе с точкой перегиба кривых накопления хлорида. Из этого можно заключить, что ион ClO^- является промежуточным продуктом восстановления иона ClO_2^- до иона Cl^-.

Гипохлорит реагирует с перекисью водорода в нейтральной среде по реакции [18]

$$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow Cl^- + H_2O + O_2. \quad (3)$$

В связи с этим, до тех пор пока в растворе имеется ион ClO^-, мы не наблюдаем появления перекиси водорода (рис. 1 и 2), хотя она и образуется по «молекулярному» механизму. Другие хлорокислородные соединения с перекисью водорода в данных условиях не реагируют. Начальный выход иона Cl^- в растворах, насыщенных водородом и азотом, равен 0,6 иона/100 eV. Эта величина близка к найденным другими исследователями значениям величины «молекулярного» выхода перекиси водорода в чистой воде [19]. В растворах, насыщенных кислородом, мы не наблюдаем образования гипохлорита, в то время как перекись водорода появляется с начала облучения (рис. 3). Кривая накопления иона Cl^- соответственно не имеет перегиба. Все вышеизложенное заставляет нас предположить, что реакция (3) является основным путем превращения иона гипохлорита в исследуемых условиях.

Окисление иона ClO_2^- радикалами OH происходит по реакции:

$$ClO_2^- + OH \rightarrow ClO_2 + OH^-. \quad (4)$$

бразующийся радикал ClO_2 в нейтральной среде не реагирует ни с перекисью водорода, ни с другими соединениями хлора. При pH = 7 он также не диспропорционирует, так что образование хлората из двуокиси хлора озможно только путем окисления двуокиси хлора радикалом OH по реакции:

$$ClO_2 + OH \rightarrow ClO_3^- + H^+. \quad (5)$$

очка перегиба кривой накопления иона ClO_3^- в зависимости от дозы сопадает с максимумом кривой накопления ClO_2 (рис. 1—3), что подтверждает образование хлората по реакции (5).

Таким образом ClO_2 является промежуточным продуктом окисления онов ClO_2^- до ClO_3^-. Подобные двухэлектронные переходы изучались в диационной химии водных растворов, например окисление нитрита до итрата [20], фосфита до фосфата [21], но из-за неустойчивости промежуточного соединения его не удавалось обнаружить.

В атмосфере кислорода (рис. 3) мы наблюдаем значительно меньшие выходы продуктов окисления и восстановления хлорита. Из этого следует, о радикал HO_2, образующийся в присутствии молекулярного кислорода реакции:

$$H + O_2 \rightarrow HO_2, \quad (6)$$

нее эффективно восстанавливает ион ClO_2^-, чем атом H. Одновременно оисходит образование перекиси водорода по реакции

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (7)$$

нако наблюдаемый выход перекиси водорода в растворах, насыщенных слородом, составляет всего 0,6 молекулы, вместо ожидаемых 1,5—1,8 молекулы/100 eV. Это заставляет предположить, что значительная часть ракалов HO_2 расходуется по какой-то иной реакции. Таким процессом мот быть реакция взаимодействия с двуокисью хлора:

$$ClO_2 + HO_2 \rightarrow ClO_2^- + H^+ + O_2. \quad (8)$$

результате этого большая часть двуокиси хлора восстанавливается до рита, и выход образования ClO_2 сильно снижается, как это и видно из лицы.

Малой эффективностью реакции радикала HO_2 с ионом ClO_2^- объясется также быстрое уменьшение расхода хлорита при увеличении поглоной энергии в растворах, насыщенных азотом и водородом, так как ответствии с реакцией (3) в облучаемых растворах накапливается кисод. При больших дозах, когда концентрация O_2 становится значитель-

ной, величина выхода превращения хлорита в растворах, первоначальн не содержащих кислорода, становится почти равной величине выхода пре вращения в растворе, насыщенном кислородом.

Образование кислорода по реакции (3) в растворе, насыщенном азото и водородом, может также объяснить наличие максимума на кривой на копления гипохлорита в зависимости от дозы (рис. 1 и 2): по мере накоп ления кислорода по реакции (7) возрастает выход перекиси; следователь но, увеличивается выход хлорида и уменьшается выход гипохлорита

Одинаковые выходы продуктов превращения хлорита в растворах, на сыщенных азотом и водородом, позволяют предположить, что в этих ус ловиях реакция

$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O \qquad (9$$

играет малую роль, что указывает на высокую эффективность взаимодей ствия радикалов OH с другими компонентами раствора. Сравнительн низкие значения наблюдаемых выходов конечных продуктов, соответ ствующие расходованию заметно менее трех пар радикалов H и OH н 100 eV поглощенной энергии, обусловлены легкостью обратных реакци на промежуточных стадиях как окисления, так и восстановления.

Выводы

1. Исследовано превращение иона ClO_2^- в нейтральном водном раство ре хлорита натрия под действием рентгеновского излучения.

2. Показано, что происходит окисление иона хлорита до двуокиси хл ра и иона хлората, а также восстановление до ионов гипохлорита и хлори да, причем ион гипохлорита и двуокись хлора являются промежуточным продуктами превращения.

3. Предложен механизм радиационного превращения иона хлорита водном растворе.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
2.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Fricke, E. Brownscombe, J. Amer. Chem. Soc., 55, 2358, 1933.
2. G. Z. Clark, W. S. Coe, J. Chem. Phys., 5, 97, 1937.
3. Е. М. Нанобашвили, Л. П. Беручашвили, Тр. I Всесоюзного вещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 78.
4. Б. А. Гвоздев, В. Н. Шубин, Сб. действий ионизирующих изменений неорганические и органические системы, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр.
5. M. Cottin, J. chim. phys., 55, 918, 1956.
6. А. С. Баберкин, Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 19
7. А. М. Кабакчи, Ж. физ. химии, 30, 1906, 1956.
8. H. G. Heal, Canad. J. Chem., 31, 91, 1953.
9. S. Sharman, K. J. McCallum. J. Chem. Phys., 23, 597, 1955.
10. В. В. Штуцер, А. С. Чернышев, Научно-исследовательские труд Моск. текст. ин-та, 13, 112, 1954.
11. В. И. Затуловский, Д. И. Парядчиков. Действие ионизирую излучений на неорганические и органические системы, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 406.
12. J. Saldick, A. O. Allen, J. Chem. Phys., 22, 438, 1954.
13. W. Buser, H. Hanish, Helv. chim. acta, 35, 2547, 1952.
14. P. Bonet-Maury, C. R., 218, 117, 1944.
15. Z. S. Szabo, Acta chim. Acad. scient. hung., 3, 139, 1953.
16. R. C. W. Norrish, Z. Elektrochem., 56, 705, 1952.
17. E. J. Bowen, W. M. Cheung, J. Chem. Soc., 1200, 1932.
18. R. E. Connick, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1509, 1947.
19. A. O. Allen, Rad. Research, 1, 85, 1954.
20. G. Schwarz, A. O. Allen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1324, 1955.
21. M. Cottin, J. chim. phys., 53, 923, 1956.

THE RADIATION CHEMISTRY OF OXYCHLORINE COMPOUNDS

I. THE ACTION OF X-RAYS ON AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM CHLORITE

***L. T. Bugaenko*, *E. P. Kalyazin* and *N. A. Bakh* (*Moscow*)**

Summary

The effects of 65 kV peak X-rays on 10^{-3} *M* aqueous $NaClO_2$ solutions have been in-
estigated. In solutions saturated with nitrogen and with hydrogen oxidation of the
lO_2^- ion to ClO_2 and ClO_3^- ion as well as reduction to ClO^- and Cl^- ions takes place.
Iydrogen peroxide appears only after the ClO^- ions are completely decomposed.
; values depend upon the amount of energy absorbed. In oxygen saturated solution the
ields of chlorite oxidation and reduction products have much lower values. In this case
ypochlorite does not appear and hydrogen peroxide forms from the beginning of the
radiation. A mechanism has been proposed in which ClO_2 is considered as an intermediate
n the oxidation of ClO^-_2 to ClO_3^- and ClO and ClO^- as intermediates in the reduction
f ClO_2^- to Cl^-.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНИМИН — ВОДА

III. ДИФФУЗИЯ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Ю. В. Цеханская

Прекращение диффузии в критической области двойного раствора, являющееся следствием превращения в критической точке в нуль градиента химического потенциала компонента, было впервые экспериментально показано на примере двух жидких систем [1, 2].

Подробно исследуя систему гексаметиленимин — вода в критической области, авторы изучили и скорость диффузии. Исследование диффузии в этой системе было интересно еще и потому, что относительно высокая нижняя критическая температура (68,1°) дает возможность выяснить, как далеко в гомогенной области распространяется влияние критической точки.

Измерение скорости диффузии в системе гексаметиленимин — вода было проведено методом капилляра на экспериментальной установке, примененной в предыдущих исследованиях [1, 2]. Были введены лишь не значительные изменения методики эксперимента, вызванные тем, что упругость пара гексаметиленимина при температурах исследования уж значительна. Потребовалась герметизация не только всего прибора в це лом, но и стаканчика, в котором протекает диффузия.

Анализ растворов на содержание гексаметиленимина производили та же, как и на содержание триэтиламина [2]. После опыта в капилляре оп ределяли среднюю концентрацию гексаметиленимина. Средняя абсолют ная ошибка титрования составляла 0,18 *мг* гексаметиленимина.

Парциальные удельные объемы гексаметиленимина и воды в их двой ных растворах почти не зависят (до ~40 вес.% гексаметиленимина) от с става раствора [3]. Поэтому коэффициент диффузии для обоих компонен тов одинаков, и диффузию в этой системе, так же как в системе три этиламин — вода, можно характеризовать одним общим коэффициенто D_{12} [2].

Коэффициент диффузии вычисляли по экспериментальным данным начальной ($c^0_{\text{кап}}$) и конечной ($c_{\text{кап}}$) объемных концентрациях раствор в капилляре и по концентрации раствора в стакане ($c^0_{\text{ст}}$), остававшейс неизменной в течение опыта. Расчет D_{12} производили по уравнению [4 выведенному в предположении о независимости коэффициента диффузи от состава раствора:

$$\frac{c_{\text{кап}} - c^0_{\text{кап}}}{c^0_{\text{ст}} - c^0_{\text{кап}}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{12} t}{4L^2}\right], \qquad (1$$

t — продолжительность диффузии, L — длина капилляра.

Так как для системы гексаметиленимин — вода D_{12} зависит от соста раствора, то необходимо учитывать, что в процессе диффузии раствор капилляре меняет свой состав по длине капилляра, значительно увел чивая концентрацию гексаметиленимина на границе с раствором, наход щимся в стакане. Поэтому для нахождения истинного коэффициента ди фузии в растворе данного состава ($c^0_{\text{кап}}$) нужно, как было указано в [

змерить скорость диффузии в такой раствор из растворов различного со-ава, различных $c^0_{ст}$. Вычислив по этим данным значения D_{12} по уравне-ию (1), нужно экстраполировать их на значение $c^0_{ст} = c^0_{кап}$, при кото-м и будет истинное значение коэффициента диффузии.

Этот метод был проверен специальными опытами, причем было опреде-но истинное значение коэффициента диффузии для случая, когда в ка-лляре находилась чистая вода (табл. 1).

Данные, приведенные в табл. 1, мы экстраполировали на нулевую кон-нтрацию гексаметиленимина и нашли истинное значение D_{12}, равное 4 $\cdot 10^7$ *см²/сек*.

В работе [5] коэффициент диффузии D_{12} был определен по уравнению нвективной диффузии В. Г. Левича [6] из данных для плотности диффу-онного потока гексаметиленимина и растворении вращающегося ди-а из терефталевой кислоты в 2%-м растворе гексаметиленимина в де. Полученное при 67,6° значение , равное 228 $\cdot 10^7$ *см²/сек*, находит- в хорошем согласии со значени- найденным нами методом капил-ра.

Таблица 1

Коэффициент диффузии D_{12} в системе гексаметиленимин — вода при 67,6°С

$c^0_{кап}$, *мг/мм³*	$c^0_{ст}\cdot 10^2$, *мг/мм³*	Время, часы	$D_{12}\cdot 10^7$, *см²/сек*, среднее из 4 опытов
0,000	3,9	24	215±3
0,000	4,7	24	214±7
0,000	8,6	38	158±7
0,000	10,4	24	112±3
0,000	11,6	24	77±2

Определение истинных значений эффициентов диффузии при работе методу капилляра—очень трудоем- задача. Из приведенных в табл. 1 ных видно, что истинное значение D_{12} в чистой воде примерно в два ра-больше того значения коэффициента диффузии, которое мы определили градиенте концентраций между растворами в капилляре и в стакане *г/см³*. Так как ошибки такого порядка в значениях D_{12} не могут поме-ть выяснению влияния критической точки на скорость диффузии (ко-ициент диффузии в критической области падает, как это будет пока- ниже, в сотни раз), то не производили таких определений для других центраций растворов. Однако следует подчеркнуть, что методом ка-ляра можно определять истинные значения коэффициента диффузии том случае, когда он зависит от концентрации.

Таблица 2

Коэффициент диффузии D_{12} в системе гексаметиленимин — вода при 67,6°

$c^0_{кап}\cdot 10^2$, *мг/мм³*	Время	$D_{12}\cdot 10^7$, *см²/сек*			$\overline{D}_{12}\cdot 10^7$, *см²/сек*
0,0		Ист. значение, найденное экстрапол. табл. 1			234
2,6	25 час.	57±11	57±12	64±11	60±1
5,7	35 ч. 15 м.	8±3	9±4	7±3	8±0,3
8,7	22 ч. 35 м.	5±3	6±3	5±3	5±0,2
13,9	64 час. 40 м.	1±0,8	1±0,8	1±0,8	1±0,1
20,9	66 час.	0,4±0,5	0,6±0,6	0,4±0,5	0,4±0,04
23,4	71 ч. 25 м.	0	0	0	0
24,6	72 ч. 30 м.	0	0	0	0
35,5	72 ч. 30 м.	0,3±0,4	0,2±0,3	0,2±0,4	0,2±0,02
39,5	70 ч. 15 м.	15±3	10±3	9±3	11±1
41,5	56 ч. 30 м.	12±4	8±3		10±1

сследование скорости диффузии в системе гексаметиленимин — вода проведено при двух температурах. При 67,6°, температуре, близкой ической (68,1°), коэффициент диффузии был измерен в интервале кон-раций от 0 до 40 вес. % гексаметиленимина (табл. 2, рис. 1).

В табл. 2 приведены значения D_{12} (с вероятной ошибкой единичного изм рения) и средние значения D_{12} (с вероятной ошибкой его измерения), в численные из трех или четырех измерений.

Из анализа кривой на рис. 1 видно, что, как и в исследованных ран системах, скорость диффузии в критической точке (24 вес. % гексаметиле имина) падает до нуля.

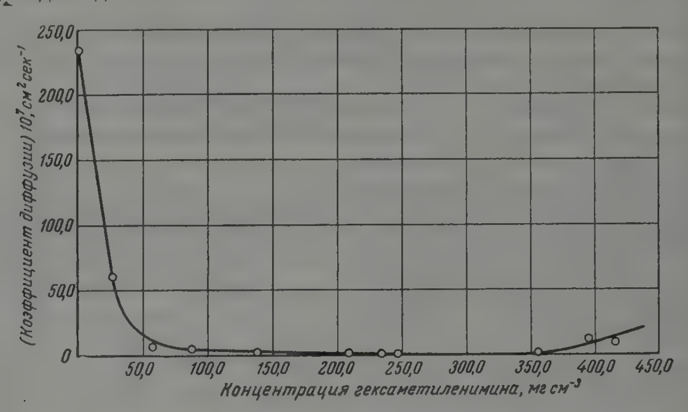


Рис. 1. Коэффициент диффузии D_{12} в системе гексаметиленимин— вода при 67,6° С

Рассматривая более подробно опыты с растворами концентраций, бл ких к критической, видим, что в пределах погрешности измерений за в мя более 70 час. концентрация гексаметиленимина в капилляре остала неизменной.

1 опыт; продолжительность 71 ч. 25 м.

$$c^0_{\text{кап}} = 0{,}240 \text{ мг / мм}^3, \quad c^0_{\text{ст}} = 0{,}317 \text{ мг / мм}^3;$$
$$c_{\text{кап}} = 0{,}248; \quad 0{,}236; \quad 0{,}240; \quad 0{,}228 \text{ мг / мм}^3;$$

2 опыт; продолжительность 72 ч. 30 м.

$$c^0_{\text{кап}} = 0{,}246 \text{ мг / мм}^3, \quad c^0_{\text{ст}} = 0{,}328 \text{ мг / мм}^3;$$
$$c_{\text{кап}} = 0{,}249; \quad 0{,}246; \quad 0{,}246; \quad 0{,}247 \text{ мг / мм}^3.$$

Влияние критической точки распространяется на широкую область ставов. Резкое уменьшение коэффициента диффузии начинается уж разбавленных растворах. Значение D_{12} для растворов с концентрац гексаметиленимина порядка 10 вес. % уже в 230 раз меньше, чем в чис воде. При концентрациях растворов, значительно превышающих кри ческую, скорость диффузии, как и следовало ожидать, снова возраст Интересно подчеркнуть примерное совпадение концентраций, при к рых начинается область почти нулевой скорости диффузии и при кото начинается горизонтальный участок критической изотермы парциальн давления.

Влияние критической точки распространяется не только на широ область составов, но и на широкую область температур. При сниже температуры, например до 50°, на изотермах парциальное давлени состав сохраняется почти горизонтальный участок в широкой области в центраций, где, следовательно, скорость диффузии будет, несмотря на личие градиента концентраций, очень мала.

Распространение влияния критической точки на такую широкую ласть температур и составов не представляет собой ничего неожидан и имеет свое термодинамическое объяснение.

Мы измерили скорость диффузии в системе гексаметиленимин — вода при значительном удалении от критической точки — при 0,2° (табл. 3, рис. 2).

Таблица 3

Коэффициент диффузии D_{12} в системе гексаметиленимин — вода при 0,2°

$c^0_{кап}$, *мг/мм³*	Время	$D_{12}\cdot 10^7$, *см²/сек*				$\bar{D}_{12}\cdot 10^7$, *см²/сек*
0,000	73 ч. 30 м.	29±5	31±5	20±4	43±6	29±3
0,000	46 ч. 30 м.	33±6	25±5	18±6		25±3
0,110	70 ч. 35 м.	7±2	6±2	11±2	10±2	8,1±2
0,246	49 час.	8±2	10±2	6±2	5±1,5	7±0,7
0,266	93 ч. 10 м.	7±1	13±2	7±1	9±2	8±1

Для разбавленных растворов коэффициент диффузии приблизительно обратно пропорционален вязкости растворов. Для оценки правильности полученных нами результатов мы вычислили для случая чистой воды значение D_{12} при 0° по формуле

$$D_{12_{t=0^\circ}} = D_{12_{t=67,6^\circ}} \frac{\eta_{t=67,6^\circ}}{\eta_{t=0^\circ}} \qquad (2)$$

и нашли его равным $32\cdot 10^{-7}$ *см²/сек*, что удовлетворительно совпадает с данными табл. 3.

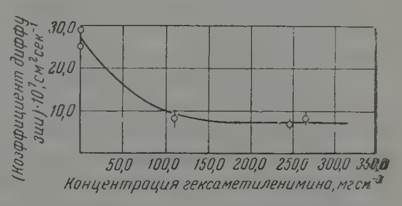


Рис. 2. Коэффициент диффузии D_{12} в системе гексаметиленимин — вода при 0,2° С

Из рис. 2 видно, что хотя диффузия вблизи критического состава смеси при 0° не прекращается, но скорость ее в этой области концентраций резко падает. Значение коэффициента диффузии уменьшается почти в четыре раза. Таким образом особенности поведения веществ в критической точке проявляются даже на значительном удалении от нее.

Выводы

Измерена скорость диффузии в системе гексаметиленимин — вода при температурах 0,2° и 67,6° С и в широком интервале составов.

Показано, что при температуре, близкой к критической, диффузия практически прекращается в значительном интервале составов, прилегающих к критическому.

Влияние критической точки распространяется на широкую область температур. Скорость диффузии при 0° резко падает при увеличении концентрации гексаметиленимина в растворе от нулевой до критической.

Показано, что методом капилляра можно определять истинные значения коэффициентов диффузии и в том случае, когда они являются функциями составов.

Институт азотной промышленности

Поступила 4.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Докл. АН СССР, 99, 113, 1954.
И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, Ж. физ. химии, 30, 2315, 1956.
Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Ж. физ. химии, 33, 1811, 1959.
W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids and Gases, New York, 1952.
И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, Ж. физ. химии, 33, 2331, 1959.
В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952.

CRITICAL PHENOMENA IN THE SYSTEM HEXAMETHYLENIMINE — WATER DIFFUSION IN THE VICINITY OF THE CRITICAL POINT

I. R. Krichevskiǐ, *N. E. Khazanova* and *Yu. V. Tsekhanskaya* *(Moscow)*

Summary

The rate of diffusion in the system hexamethylenimine — water has been measur at temperatures 0.2° and 67.6° C over a large range of compositions.

It has been shown that in the vicinity of the critical temperature diffusion practical ceases over a considerable range of compositions in the neighborhood of the critical.

The effect of the critical point extends over a broad region of temperatures. The ra of diffusion at 0° sharply falls with increase in concentration from zero to the critical.

It has been shown that the true values of the diffusion coefficients may be determin by the capillary method also for the case when the coefficients are functions of the comp sition.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

РОЛЬ ПАССИВИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

А. Т. Ваграмян, А. И. Красовский, Ю. С. Петрова и З. А. Соловьева

Исследование роста отдельных кристаллов на поверхности электрода показывает, что поверхность твердого электрода весьма неоднородна, и скорость осаждения металлов на активных и пассивных участках резко различна [1]. В зависимости от природы осаждаемого металла, а также от условий электролиза, поверхность металла пассивируется в процессе электролиза с большей или меньшей скоростью. В зависимости от скорости пассивирования и соотношения ее со скоростью осаждения металл выделяется либо лишь на активных участках, которые не успевают пассивироваться, либо на пассивных, но с большим перенапряжением.

Скорость пассивирования поверхности некоторых металлов настолько высока, а выделение металла на пассивной поверхности настолько затруднено, что без создания специальных депассивирующих условий осаждение этих металлов на катоде невозможно. В качестве характерных примеров можно привести электроосаждение марганца и совместное осаждение молибдена с никелем.

Экспериментальная часть

Известно, что для электролитического получения металлического марганца слоями значительной толщины из растворов хлористых или сернокислых солей необходимым условием является присутствие в электролите соответствующих солей аммония. Однако относительно роли аммонийных солей существуют различные и противоречивые мнения.

За последние годы значительно увеличилось число работ, посвященных исследованию процесса электроосаждения марганца, среди которых особенно следует отметить работы Р. И. Агладзе и сотрудников [2]. Однако ясного представления о роли аммонийных солей при электроосаждении марганца до сих пор не существует.

Одной из основных трудностей при исследовании электроосаждения марганца является весьма плохая воспроизводимость экспериментальных результатов, вызванная, с одной стороны, неравномерностью распределения тока на поверхности марганцевого электрода, которая меняется с изменением состава электролита и температуры при одинаковых геометрических условиях (форма и размер электролитической ячейки и электродов и расположение их), и, с другой стороны, саморастворением марганца в условиях осаждения, происходящим в различной степени на разных участках в зависимости от поляризуемости электрода, которая неодинакова вследствие экранирования поверхности электрода при измерении потенциала, что в различной степени искажает измерение потенциала.

Для улучшения распределения тока по поверхности катода использовалось приспособление, представляющее собой стеклянную трубку с диаметром, равным диаметру катода, которая помещалась между электродами таким образом, что направляла силовые линии от анода к поверхности катода и ограничивала прохождение тока через боковые слои электролита. Для устранения экранирования нами применялся электрод особой конструкции, в котором капилляр подводился с обратной стороны электрода и впаивался в него таким образом, что расстояние между ним и поверхностью электрода было минимальным и строго фиксированным. Только применение

таких устройств дало возможность получить довольно хорошо воспроизво-
димые данные.

Исследование проводилось в растворе сернокислого марганца, с до-
бавками и без добавок сульфата аммония, при pH 8,2 и 25°. На рис.
представлена зависимость скорости саморастворения марганца от кон-
центрации сульфата аммония. Как видно из этих данных, в отсутстви
сульфата аммония не происходит саморастворения марганца. Это указы-
вает на его пассивное состояние. Если в качестве критерия активног
состояния марганца взять его скорость саморастворения, то, как видн

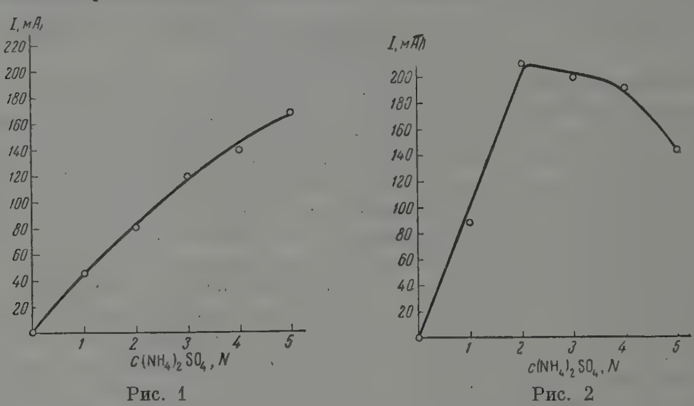


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Изменение скорости саморастворения марганца в 1 N растворе $MnSO_4$ в зависимости от концентрации $(NH_4)_2SO_4$

Рис. 2. Изменение скорости осаждения металлического марганца в 1N растворе $MnSO_4$ в зависимости от концентрации $(NH_4)_2SO_4$. $S = 2,0$ *см²*

из приведенных данных, по мере увеличения содержания сульфата амм
ния скорость саморастворения увеличивается, а следовательно, увел
чивается и активность электрода.

К аналогичным выводам можно прийти, изучая процесс электрооса
дения марганца в зависимости от концентрации сульфата аммония. Н
рис. 2 представлена зависимость скорости осаждения металлического ма
ганца от концентрации сульфата аммония. Как видно из рис. 2, скорос
восстановления ионов металла увеличивается с возрастанием концентр
ции сульфата аммония до определенной величины. Дальнейшее прекращ
ние увеличения скорости осаждения металла связано с тем, что ток, ид
щий на разряд ионов металла, становится соизмеримым с током раств
рения.

То, что увеличение выхода по току марганца с увеличением концентр
ции сульфата аммония связано с активированием поверхности, видн
и из поляризационных измерений (таблица).

Из таблицы видно, что в отсутствие сульфата аммония стационарны
потенциал марганцевого электрода значительно более положителен, ч

Состав раствора	Стационарн. потенциал, вольты (н. к. э.)	Потенциал поляризованного электрода, вольты (н. к. э.)
1N $MnSO_4$	—1,191	—1,714
1N $MnSO_4$+2$N(NH_4)_2SO_4$	—1,39	—1,628
1N $MnSO_4$+3$N(NH_4)_2SO_4$	—1,34	—1,52
1N $MnSO_4$+4$N(NH_4)_2SO_4$	—1,3442	—1,435

указывает на пассивное состояние поверхности. Добавки сульфата аммония активируют поверхность марганца и смещают потенциал электрода в отрицательную сторону.

Из таблицы также видно, что потенциал выделения марганца и водорода становится более положительным по мере увеличения концентрации сульфата аммония, что указывает на облегчение процесса восстановления ионов Mn^{2+} и H^{+}. Следует отметить, что если в отсутствие сульфата аммония марганец не выделяется даже при значительно более отрицательных потенциалах, то в присутствии сульфата аммония катодный процесс при более положительном потенциале сопровождается преимущественным выделением марганца. Таким образом, восстановление ионов марганца происходит в условиях активирования поверхности сульфатом аммония.

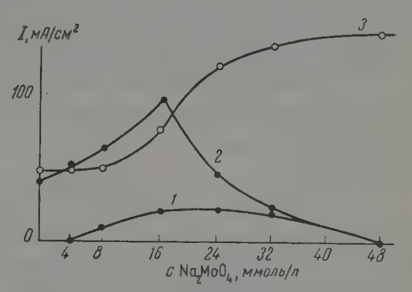


Рис. 3. Изменение скорости выделения: *1* — молибдена, *2* — никеля и *3* — водорода при совместном выделении их в лимонноаммиачном растворе в зависимости от концентрации Na_2MoO_4. Постоянный катодный потенциал — 1200 mV

Вторым примером, показывающим возможность восстановления ионов металла преимущественно по активной поверхности электрода, может служить совместное осаждение молибдена с никелем из лимонноаммиачных растворов. На рис. 3 представлена зависимость скорости выделения молибдена, никеля и водорода от состава раствора. Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации молибдата натрия до определенного значения происходит возрастание как скорости выделения молибдена, так и скорости выделения никеля. На катоде при этом выделяется сплав молибден — никель с постепенно возрастающим содержанием молибдена. При дальнейшем увеличении концентрации молибдата натрия скорости выделения молибдена и никеля начинают уменьшаться и при определенной концентрации молибдата выделение их прекращается, и на катоде выделяется лишь водород. Этой наивысшей концентрации молибдата натрия, при которой еще возможно осаждение сплава молибден — никель, соответствует образование сплава с 33% молибдена.

Как известно, сплав указанного состава (33% Mo + 67%Ni) является одним из коррозионностойких сплавов, обладающих прочной пассивной пленкой. Естественно, можно предполагать, что прекращение осаждения молибдена и никеля при таком составе сплава связано с пассивированием поверхности, на которой разряд ионов молибдена и никеля слишком затрудняется по сравнению с разрядом ионов водорода.

Еще одним примером, показывающим, как пассивирование в процессе электролиза может уменьшить скорость осаждения металла, хотя и не прекращает его полностью, является электроосаждение никеля из лимоннокислых растворов с добавками аммиака.

На рис. 4 дана зависимость скорости выделения никеля от концентрации аммиака в электролите. Как видно из кривой *1*, с увеличением концентрации аммиака увеличивается скорость выделения никеля. Эти результаты нельзя объяснить изменением концентрации ионов никеля вследствие комплексообразования, так как при этом происходило бы затруднение выделения металла. Данная зависимость может быть объяснена активированием поверхности никелевого электрода с увеличением концентрации аммиака. Это подтверждают опыты по растворению никеля в электролитах без тока (кривая *2*), скорость которого с увеличением концентрации аммония увеличивается. Таким образом электроосаждение никеля,

так же как марганца и молибдена, показывает, что активирование п верхности электрода способствует восстановлению ионов металла.

Приведенные примеры показывают, что одной из основных трудност восстановления ионов металла на твердой поверхности является скло ность металла к пассивированию, которая в зависимости от услови электролиза может быть изменена в некоторой степени. Металлы с бол шой склонностью к пассивированию с трудом подвергаются восстано лению на катоде.

По степени трудности восстановления ионов на электроде все металл можно разделить условно на три группы.

К первой группе следует отнести металлы, выделение которых пр текает с низким перенапряжением. К их числу относятся Sn, Cd, Zn, С Ag и другие. Характерным для это группы является то, что пассивир вание поверхности протекает ме ленно, выделение металла происх дит в основном на активных учас ках электрода и, как показали и следования, не сопровождается з метной химической поляризацие Электролитическое выделение эти металлов можно осуществить сра нительно легко из растворов их ра личных солей, поскольку проце пассивирования протекает значител но медленнее, чем осаждение. В св зи с этим указанные металлы пол чаются в чистом виде, без заметно включения в осадок посторонн примесей.

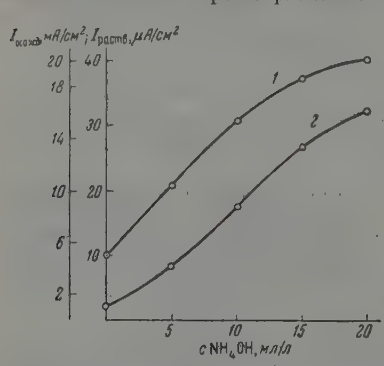


Рис. 4. Изменение: *1* — скорости выделения никеля в лимоннокислом растворе при постоянном катодном потенциале — 1250 mV и *2* — скорости саморастворения никеля в зависимости от концентрации аммиака в электролите

Ко второй группе обычно отн сятся металлы, выделение котор сопровождается высоким перенап жением: а) Fe, Ni, Co; б) Cr, М и другие. Эти металлы, как известно, имеют большую склонность к пасс вированию. Наличие на поверхности электрода быстро образующей пленки из чужеродных частиц в значительной степени затрудняет дал нейший разряд этих ионов. Выделение металлов этой группы, из-за бол шой скорости пассивирования, возможно только в ограниченных усл виях электролиза из растворов некоторых солей. При этом осадки не о личаются высокой чистотой и содержат некоторые количества примес в виде окиси, гидроокиси, водорода и т. д. [3].

К третьей группе следует отнести те металлы, которые не удается п лучить из водных растворов в чистом виде [4]. Сюда относятся Mo, W, Nb, Ti, Ta. Для металлов третьей группы характерна повышенная ре ционная способность по отношению к среде. Они легко образуют пове ностные соединения. В силу этого металлы этой группы выделяются катоде в виде тонкого слоя сплава с подкладкой или же в виде ок или гидроокиси. На окисленной поверхности дальнейшее восстановле металла резко затрудняется, и значительно облегчается восстановле ионов водорода. Поэтому эти металлы электролитически не удается лучить в чистом виде.

Анализ работ по электролитическому восстановлению металлов по зывает, что большая склонность металлов к пассивированию являе одним из основных препятствий при электроосаждении ряда металл Для осуществления процесса восстановления ионов металла необходи создание условий, устраняющих или значительно уменьшающих скоро пассивирования поверхности электрода в процессе электролита.

Выводы

1. Показано, что при электрохимическом восстановлении ионов металла скорость восстановления зависит от скорости пассивирования. При малой скорости пассивирования металл выделяется с низким перенапряжением, а при большой скорости пассивирования осаждение металла резко затруднено и сопровождается высоким перенапряжением.

2. Высказано мнение, что невозможность осаждения ряда металлов в обычных условиях электролиза связана с большой скоростью пассивирования поверхности металла из-за взаимодействия со средой.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
6.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Т. Ваграмян, А. Т. Ваграмян, Ж. физ. химии, **23**, 78, 1949; А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, М., 1950; А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева, Методы исследования процессов электроосаждения металлов, М., 1955.
2. Р. И. Агладзе, А. Э. Легран, Ж. физ. химии, **24**, 1122, 1950; Электрохимия марганца, Изд-во АН Грузинской ССР, Тбилиси, 1957.
3. D. J. Macnaughton, G. E. Gardam, R. A. F. Hammond, Trans. Faraday Soc., **29**, 729, 1933; D. J. Macnaughtan, A. W. Hothersall, Trans. Faraday Soc., **31**, 1163, 1935; A. W. Hothersall, G. E. Hammond, Trans. Electrochem. Soc., **73**, 449, 1938; A. W. Hothersall, G. E. Gardam, J. Electrodep. Tech. Soc., **12**, 81, 1937; **15**, 127, 1939.
4. W. Clark, M. Lietzke, J. Electrochem. Soc., **99**, 245, 1952.

THE ROLE OF PASSIVATION IN THE ELECTRODEPOSITION OF METALS

***A. T. Vagramyan, A. I. Krasovskiĭ, Yu. S. Petrova* and *Z. A. Solov'eva* (*Moscow*)**

Summary

The rate of electrochemical reduction of metal ions has been investigated in relation › the state of the electrode surface in the aqueous solution. In the case of electrode- ›sition of Mn the activity of the electrode surface and the rate of deposition have been und to increase with increasing concentration of ammonium sulfate. In the case of position of Mo—Ni alloys the rate of reduction of the metal ions also depends pon the state of the electrode surface.

It has been suggested that the difficulty in the deposition of a number of metals such Mo, W, Nb, Ta, Ti, etc. is connected with the high rate of passivation of the surface these metals due to interaction with the electrolyte. On a passive surface discharge of e metal ions is much more difficult than discharge of H ions.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕНА СУЛЬФАТ-ИОНОВ НА АНИОНИТЕ Н-О В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА ХЛОРИД- И ЙОДИД-ИОНЫ

Ю. А. Толмачева и А. Т. Давыдов

Ионнообменные смолы — аниониты — получили большое распространение сравнительно недавно. В настоящее время наша промышленност[ь] выпускает достаточное число этих сорбентов, обладающих разнообразными свойствами. Многие из анионитов нашли применение в аналитическо[й] химии, технологии и в научных исследованиях.

Изучение обмена анионов на анионитах в статических и динамически[х] условиях показало, что эти процессы в общем подчиняются закономерностям, установленным для обмена катионов. В связи с этим в настояще[е] время механизм обмена ионов на ионитах рассматривается с единой точки зрения как для обмена катионов, так и для обмена анионов [1—5].

Однако в ряде работ [2, 3, 5] справедливо отмечается, что необходимы дальнейшие экспериментальные исследования, посвященные изучени[ю] механизма обмена различных анионов на анионитах различной природы. Необходимо, в частности, расширить исследования динамики обмена анионов, так как это имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение.

В последние годы нами проведены были систематические исследовани[я] обмена анионов на анионитах отечественного производства. С целью сра[в]нительной характеристики десяти образцов анионитов (ДН, АН-9, ЭД-10П, АВ-16, АН-2Ф, АН-9Ф, ТН, ММГ-I, Н-О и ТМ) были определен[ы] константы обмена хлорид-ионов на ряд неорганических и органически[х] ионов, рассчитаны емкости поглощения сорбентов и проведено относительное сравнение их силы основности [6]. Кроме того, был исследова[н] обмен сульфат-ионов на галогенид-ионы в статических условиях на анионитах ТН и Н-О [7, 8], а также изучена кинетика обмена этих ионо[в] [9]. Как показали экспериментальные данные, обмен анионов в общем по[д]чиняется закономерностям обмена катионов, однако уравнение изотерм[ы] обмена оказывается справедливым в более узком интервале концентраций [7, 8], чем при обмене катионов. Скорость обмена анионов замет[но] меньше скорости обмена катионов [9].

В продолжение этих работ мы исследовали обмен сульфат-ионов [на] хлорид- и йодид-ионы в динамических условиях на анионите Н-[О]. В частности, было изучено влияние скорости потока, дисперсности и[о]нита, начальной концентрации раствора и величины константы обмена [на] процесс формирования рабочего слоя и перемещения его вдоль колонк[и]. Результаты этих исследований изложены ниже.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на анионите Н-О с удельным весом, в воздушн[о]-сухом состоянии, равным 1,51. Анионит был насыщен сульфат-ионам[и]. Выходные кривые были получены по методу переменных высот слоя со[р]бента в динамической колонке с диаметром 12 *мм*. Колонки, наполненн[ые] анионитом, промывались растворами солей KCl и KJ. В выходных р[астворах]

творах, в отдельных порциях по 50 *мл*, определялось содержание галогенид-ионов. Скорость потока контролировалась по времени вытекания каждой порции раствора.

Как известно, характер формирования и перемещения фронта сорбции в работающей хроматографической колонке, при прочих равных условиях, определяется формой изотермы ионного обмена. В случае выпуклой изотермы по входящему иону образуется стационарный фронт, перемещающийся вдоль колонки с постоянной скоростью. При обмене разновалентных ионов выпуклая изотерма наблюдается в том случае, если величина

$$B = K^{z_1} h^{(1-z_1)/z_2} < 1, \quad (1)$$

где h — ионное отношение, а z_1 — заряд вытесняемого иона [10]. В наших опытах $z_1 = 2$, $z_2 = 1$, следовательно,

$$B = K^2 / h. \quad (2)$$

Значения параметра B были определены нами для четырех различных условий, в которых работали наши динамические колонки: при двух значениях дисперсности анионита и двух начальных концентрациях раствора. Для расчета h был определен объем пор в ряде трубок с сорбентом различной дисперсности. Емкость сорбента, S_m, принята равной 2,4 *мг-экв/г* [7, 8], а константы обмена сульфат-ионов на йодид- и хлорид-ионы соответственно 0,6 и 2,8 [7, 8]. В табл. 1 приведены результаты измерений и расчетов параметра B. Как видно, во всех случаях $B > 1$, что свидетельствует о вогнутой изотерме сорбции.

Таблица 1

Характеристика динамических колонок (расчет значений h и B)

r, *см*	C_0, *моль/л*	Вес, *г*	N_0	Объем пор, *мл*	n_0	h	B_{J^-}	B_{Cl^-}
0,012	0,010	8	19,2	17	0,17	0,0089	40	870
	0,025	8	19,2	17	0,42	0,022	16	354
0,075	0,010	6	14,4	14	0,14	0,0097	37	805
	0,025	6	14,4	14	0,35	0,024	15	325

В первой серии опытов было исследовано влияние степени дисперсности анионита на процесс формирования рабочего слоя. Изучался обмен сульфат-ионов на йодид-ионы. Динамические трубки промывались 0,025 *M* раствором KJ, объемная скорость потока $\dot{V} = 10$ *мл/мин*. Анионит имел дисперсность, соответствующую радиусу зерна 0,012 и 0,075 *см*. Полученные выходные кривые приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что увеличение зерна сорбента (пунктирные кривые) приводит к расширению фронта сорбции и тормозит его формирование.

В следующей серии опытов были получены выходные кривые при начальной концентрации раствора, равной 0,01 *M*, т. е. меньшей, чем в первом случае. Радиус зерна сорбента 0,012 *см*. При этих условиях были изучены две системы SO_4^{2-} — Cl^- и SO_4^{2-} — J^-.

На рис. 2 приведены полученные выходные кривые. Прежде всего необходимо отметить огромное влияние параметра B на характер выходных кривых. Как видно из табл. 1, параметр B для системы SO_4^{2-} — Cl^- почти в 20 раз больше, чем для системы SO_4^{2-} — J^-. Соответственно с этим процесс формирования рабочего слоя при обмене йодид-ионов заканчивается значительно раньше, чем при обмене хлорид-ионов, и мы наблюдаем перемещение фронта вдоль колонки. Сравнение данных рис. 1 и 2 показывает, что ширина рабочего слоя больше в том случае, если для промывания колонки используется раствор с меньшей начальной концентрацией

(0,01 вместо 0,025 *M*). Это находится в соответствии с критерием обострения фронта сорбции [11], согласно которому понижение концентрации вводимого иона, если его валентность меньше валентности вытесняемых ионов, приводит к размытию фронта сорбции.

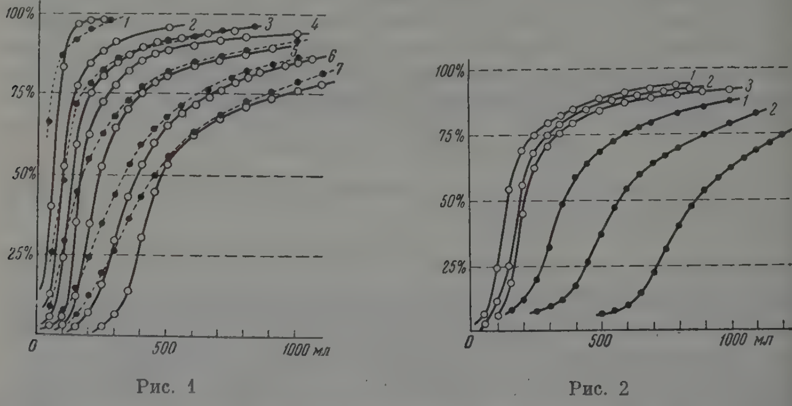


Рис. 1. Выходные кривые при различных высотах слоя сорбента: *1* — 4 *см*; *2*—7 *см*; *3* — 11 *см*; *4*—14,5 *см*; *5*—19,5 *см*; *6* — 33 *см*; *7*—43 *см*. Обмен SO_4^{2-}-ионов на J-ионы. Величина зерна 0,012 *см* (светлые кружки) и 0,075 *см* (черные кружки)

Рис. 2. Влияние величины константы обмена на выходные кривые. Высота слоя: *1*—18 *см*; *2*—29 *см*; *3*—45 *см*. Обмен в системах SO_4^{2-} — Cl^- (светлые кружки), SO_4^{2-} — J^- (черные кружки)

Данные рис. 1 и 2 можно использовать также для вычисления скоростей движения различных точек фронта сорбции. На рис. 3 приведены графики движения точек фронта, соответствующие 25, 50 и 75% максимальной концентрации раствора. График представляет собой прямые линии, что, в соответствии с теорией [12], говорит о постоянстве скорости движения каждой из точек фронта сорбции. Однако для разных точек фронта скорости различны, причем во времени наблюдается расширение фронта сорбции. Из рис. 3 также видно, что скорость движения фронта больше в случае использования более концентрированных растворов для промывания колонок (сплошные линии). При этом, как уже отмечалось выше, уменьшается также ширина фронта.

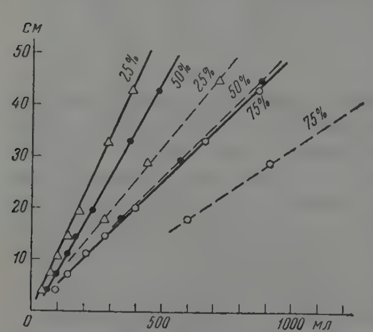


Рис. 3. Графики движения фронта сорбции при обмене в системе SO_4^{2-} — J^- по данным рис. 1 и 2

В заключение рассмотрим результаты исследования влияния скорости потока раствора на характер выходных кривых. Были исследованы системы SO_4^{2-} — Cl^- и SO_4^{2-} — J^- на анионите с радиусом зерна 0,075 *см*. Колонки промывались 0,025 *M* растворами солей KCl или KJ. Объемная скорость потока раствора была равна 10; 3,3 и 0,55 *мл/мин*. На основании полученных выходных кривых составлена табл. 2, где приведены для двух систем следующие данные: $V_{ср}$ — объем выходного раствора в миллилитрах, соответствующий средней точке (50%) выходной кривой, и ΔV — условная ширина рабочего фронта, выраженная в объемных единицах

ам же приведены значения скорости движения рабочего фронта, рассчи-анные по формуле:

$$v = \frac{x}{V_{cp}}, \qquad (3)$$

де x — высота слоя сорбента в колонке, равная в наших опытах 37 *см*.

Таблица 2

Влияние скорости потока на скорость движения фронта и его ширину. Высота слоя $x = 37$ см

орость потока, *мл/мин*	Система $SO_4^{2-} - Cl^-$			Система $SO_4^{2-} - J^-$		
	V_{cp}	ΔV	скорость движения фронта	V_{cp}	ΔV	скорость движения фронта
0,55	170	165	0,218	380	230	0,0985
3,3	140	170	0,264	330	250	0,112
10,0	90	175	0,413	280	270	0,132

Как видно из таблицы, с ростом скорости потока увеличиваются шири- фронта и скорость его движения в соответствии с закономерностями, вестными для обмена катионов.

Таким образом, проведенные эксперименты не оставляют сомнения в м, что обмен анионов и катионов в динамических условиях качественно дчиняется одним и тем же закономерностям.

Выводы

1. Исследован обмен SO_4^{2-}-ионов на J^-- и Cl^--ионы в динамических ловиях в зависимости от изменения степени дисперсности анионита, орости потока раствора, его начальной концентрации и константы об-на.

2. Опыты показали, что уменьшение дисперсности анионита, увеличе- скорости потока, уменьшение начальной концентрации раствора и еличение константы обмена приводят к замедлению процесса формиро-ния рабочего слоя и к его расширению.

3. В соответствии с вогнутым характером изотермы сорбции при обме- SO_4^{2-}-ионов на галогенид-ионы наблюдается расширение фронта сорб- при движении его вдоль динамической колонки.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького
Институт химии

Поступила
6.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

А. Т. Давыдов, Тр. Ин-та химии ХГУ, **6**, 23, 139, 1946.
Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Уч. зап. ЛГУ, № 163, сер. хим., вып. 12, 112, 121, 1953.
Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Н. Ф. Богатова, Хроматография, Изд-во ЛГУ, 1956, стр. 121.
Б. П. Никольский, см. [3], стр. 5.
В. И. Парамонова, Р. К. Карпова, см. [3], стр. 29.
А. Т. Давыдов, Ю. А. Толмачева, Ж. прикл. химии, **32**, 1979, 1959.
А. Т. Давыдов, Ю. А. Морозова, К. Я. Левина, Тр. хим. факульт. и н.-и. ин-та химии ХГУ, **15**, 19, 1956.
А. Т. Давыдов, Ю. А. Морозова, К. Я. Левина, см. [7], стр. 23.
Ю. А. Толмачева, А. Т. Давыдов, Тр. Всес. совещания по хроматографии 3—6 февраля 1958 г., Изд-во АН СССР, М., 1960.
В. В. Рачинский, см. [9].
Г. В. Самсонов, Сб. «Хроматография». Изд-во ЛГУ, 1956, стр. 22.
О. М. Тодес, В. В. Рачинский, Ж. физ. химии, **29**, 1909, 1955.

INVESTIGATION OF THE EXCHANGE OF SULFATE FOR CHLORIDE AND IODIDE IONS ON THE ANION EXCHANGER N-O UNDER FLOW CONDITIONS

Yu. A. Tolmacheva, A. T. Davydov *(Kharkov)*

Summary

The exchange of SO_4^{2-} for I^- and Cl^- on the anion exchanger N-O under flow con-ditions has been investigated. Decrease in the exchanger dispersity and initial solutio concentration and increase in the exchange coefficient lead to a broadening of the sorp tion front. In conformity with the concave shape of the sorption isotherm,broadening o the front is observed on its movement in the flow column.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВОЗДУХА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Е. В. Ступоченко, Е. В. Самуйлов, А. С. Плешанов и И. Б. Рождественский

В последнее время получил важное значение вопрос о термодинами-еских свойствах воздуха при высоких температурах в широком интерва-е давлений. Непосредственное экспериментальное определение термоди-амических величин в этих условиях затруднительно, однако задача ожет быть с достаточной точностью решена методами статистической тер-одинамики с использованием обширных экспериментальных, главным бразом спектроскопических, данных.

В работе [1] изложены метод и результаты расчета термодинамиче-ких величин воздуха для температур от 1000 до 12000° К и давлений от 001 до 1000 *атм*. В [2] опубликованы подробные таблицы термодина-ических функций воздуха для температур от 6000 до 12000° К и давле-ий от 0,001 до 1000 *атм*. В работе [3] приводятся данные о термодинами-ских функциях при температурах выше 20000° К.

Цель настоящей работы — исследование термодинамических свойств здуха и его компонентов в температурном интервале от 12000 до 20000° К. овыми обстоятельствами, появляющимися при расчетах для этого ин-рвала температур, являются необходимость внесения поправок на куло-вское взаимодействие заряженных частиц газа и необходимость учета нейных размеров атомов в возбужденных электронных состояниях.

Для вычисления достаточно точных значений термодинамических ойств воздуха его можно считать состоящим из азота, кислорода и ар-на, пренебрегая остальными примесями. При значительном повышении мпературы воздуха в нем происходит диссоциация кислорода и азота, также реакция образования окиси азота и при дальнейшем увеличении мпературы ионизация атомов и молекул. Таким образом при высоких мпературах воздух является смесью реагирующих газов. Задача вычис-ния термодинамических свойств такой смеси расчленяется на следую-е этапы:

1) расчет термодинамических функций компонентов воздуха и вычис-ние констант равновесия для реакций диссоциации и ионизации;
2) вычисление состава воздуха при различных температурах и давле-ях;
3) расчет термодинамических свойств воздуха.

Метод расчета термодинамических функций компонентов воздуха

Расчет термодинамических функций компонентов воздуха при высо-х температурах сводится к вычислению соответствующих статистиче-х сумм для внутренних степеней свободы частиц газа. Наиболее про-й вид имеют статистические суммы для атомов

$$Q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}, \tag{1}$$

где g_i, ε_i — статистический вес и энергия i-го состояния, отсчитывае-
мая от невозбужденного состояния атома; k — постоянная Больцмана
T — температура в °K.

Теоретически число электронных энергетических уровней атомо
молекул и их ионов при значениях энергий, близких к энергии иониза-
ции, бесконечно велико. Поэтому статистические суммы вида (1) являютс
расходящимися рядами, и возникает вопрос о разумном способе ограни-
чения числа членов этих рядов. Такое ограничение можно провести ра
личными способами. В частности, можно, следуя [4, 5], рассматриват
каждое возбужденное состояние как отдельный сорт частиц и в выражени
свободной энергии смеси учитывать размеры частиц каждого сорта. Тако
прием фактически означает учет уменьшения вероятности высоковозбу
денных состояний, связанного с возмущающим действием окружающи
частиц и, таким образом, устраняет расходимость сумм вида (1).

Оценку размеров возбужденных атомов можно провести следующи
образом. Возбужденное состояние атома с $\varepsilon_i \sim I$ (I — энергия ионизаци
атома) представляет собой систему из электрона и атомного остатка, вз
имодействующих по закону кулоновских сил.

Полная энергия такой системы равна

$$E_m = -\frac{Ze^2}{2r}, \qquad (\ldots$$

где Z — целое число, равное заряду атомного остатка в единицах заря
электрона, e — заряд электрона, r — расстояние между электроном
атомным остатком. Из (2) имеем

$$r_m = -\frac{Ze^2}{2E_m}, \qquad (\ldots$$

где E_m — полная энергия m-го уровня.

Значения E_m для исследованных серий уровней известны из спектр
скопических данных часто до $n \sim 10$ (n — главные квантовые числа серии
E_m может быть вычислено также по сериальной формуле:

$$E_m = -\frac{Z^2 R}{(m+a)^2}, \qquad (\ldots$$

где R — постоянная Ридберга, m — номер уровня серии, a — постоя
ная данной серии уровней. a может быть найдено для данной серии уро
ней, если известны положение одного из энергетических уровней сер
и предел ионизации для данной серии, или если известно положение
крайней мере двух энергетических уровней серии. Постоянная a учит
вает зависимость энергии данного уровня атома от значения орбиталь
го момента электрона. Пользуясь (4), получим

$$v_m = 0{,}62 \cdot 10^{-24} \frac{(m+a)^6}{Z^3} \text{ см}^3.$$

Совершенно аналогично может быть проведена оценка размеров в
бужденных электронных состояний молекул. Молекулы в нормальн
или одном из первых возбужденных электронных состояний (в этих с
тояниях междуядерное расстояние имеет порядок размеров молекул
имеют различные размеры для различных колебательных и вращате
ных состояний в пределах одного электронного состояния. Однако изм
нение этих размеров от нижних колебательных или вращательных
стояний до высших невелико, и им можно пренебречь, считая размер мо
кулы в данном электронном состоянии постоянным.

Свободную энергию моля газа с учетом размеров частиц можно
писать в виде:

$$F = -\sum_i N_i kT \ln\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \frac{V_e}{N_i}\right\} + \sum_{ij} \frac{kT}{V} N_i N_j \frac{v_{ij}}{2},$$

где N_i — число частиц i-го сорта в моле газа; m — масса частицы; V — объем газа; e — основание натуральных логарифмов; v_{ij} — ффективный объем частиц i и j, определяемый с помощью (2); — постоянная Планка.

Рассматривая газ как систему, в которой могут происходить реакции $A_i \rightleftarrows A_0 + \varepsilon_i$, где A_i, A_0 — химические символы возбужденного и нор-ального состояния атома, и пользуясь условиями термодинамического авновесия, получим

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \exp\left\{-\frac{\varepsilon_i}{kT} - \frac{1}{V}\sum_j (v_{ji} - v_{j0})\right\}, \tag{7}$$

де $N = \sum_i N_i$, N_0 — число частиц в нормальном состоянии.

Для сортов частиц с $\varepsilon_i \sim I$ из (3), (5) имеем

$$\sum_j N_j v_{j0} \ll \sum_j N_j v_{ji} \approx N v_{0i} \approx N v_i.$$

Для сортов частиц с $\varepsilon_i \ll I$ имеем

$$\frac{1}{V}\sum_j N_j (v_{ji} - v_{j0}) \sim 0.$$

оэтому показатель при экспоненте в (7) можно заменить на

$$-\frac{\varepsilon_i}{kT} - \frac{N}{V} v_i \quad \text{или} \quad -\frac{\varepsilon_i}{kT} - \frac{p}{kT} v_i.$$

з (7) для отношения числа частиц i-го сорта в моле газа, рассчитан-го с учетом размеров возбужденных частиц, к числу частиц i-го сорта $_{(0)}$, рассчитанного без учета размеров возбужденных частиц, получим

$$\frac{N_i}{N_{i(0)}} = e^{-(p/kT)\, v_i}. \tag{8}$$

сюда следует, что учет размеров возбужденных частиц в условиях тер-динамического равновесия приводит к уменьшению числа частиц в дан-м возбужденном состоянии по сравнению с числом частиц в этом сос-нии без учета размеров.

Средний объем, приходящийся на одну частицу в газе, $\overline{v} = kT/p$. этому для возбужденных состояний частиц с линейными размерами, зными среднему расстоянию между частицами в газе, $(p/kT)v_i \sim 1$. Формулы (7), (8) получены в предположении $(p/kT)v_i \ll 1$. Однако, к следует из вышеизложенного, учет в членах ряда статической суммы ожителей вида $e^{-(p/kT)v_i}$ без ограничений на значение $(p/kT)v_i$ привел к тому, что состояния частиц с линейными размерами порядка или пре-шающими среднее расстояние между частицами в газе практически не тывались бы, как не реализующиеся, что физически вполне оправдано. ходя из этого, в качестве расчетных формул для внутренней энергии теплоемкости при постоянном объеме C_V, энтропии S на моль компо-тов воздуха при высоких температурах мы будем пользоваться сле-ющими формулами:

$$U = \frac{3}{2} RT + R\frac{Q'}{Q''} + \text{const}; \tag{9}$$

$$C_V = \frac{3}{2} R + 2R\frac{Q'}{Q} + R\frac{Q''}{Q} - R\left(\frac{Q'}{Q''}\right)^2; \tag{10}$$

$$S = R \ln\left\{\frac{ekT}{p}\left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2} Q\right\} + \frac{3}{2} R + RQ'; \tag{11}$$

где

$$Q = \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i/kT)-(p/kT)v_i}; \quad (12$$

$$Q' = \sum_i g_i \frac{\varepsilon_i}{kT} e^{-(\varepsilon_i/kT)-(p/kT)v_i}; \quad (13$$

$$Q'' = \sum_i g_i \frac{\varepsilon_i}{kT}\left(\frac{\varepsilon_i}{kT}-2\right) e^{-(\varepsilon_i/kT)-(p/kT)v_i}, \quad (14$$

p — давление; R — газовая постоянная; $(p/kT)v_i$ может принимать лю-бые значения.

Помимо отмеченных выше работ [4, 5], вопрос о расчете термодинами-ческих функций при высоких температурах обсуждался рядом авторо [6—8].

В работе [8] в статистических суммах предлагается учитывать в конеч-ном счете только те состояния атомов и ионов, в которых радиус атома н превышает радиуса Дебая. При температурах от 12000 до 20 000° K и давле-ниях от 10^{-3} до 10^3 *атм* $r_d \approx r_{cp}$, где r_d — радиус Дебая и r_{cp} — среднее расстоя-ние между частицами в газе. Вследствие этого способы ограничения ря-дов статистических сумм, предложенные в работах [4, 5] и [8], практиче-ски совпадают в указанном выше интервале температур и давлений

Расчетные формулы для термодинамических функций атомарных и молекулярных газов с учетом размеров возбужденных состояний частиц

Для атомов и их ионов все уровни, которые оказывают влияние на зна-чение статистических сумм при вычислении Q, Q', Q'', можно раздели на две группы. К первой группе относится небольшое число уровней $\varepsilon_i < 50\,000$ *см*$^{-1}$. Собственный объем атомов в этих состояниях мал, и влия-нием его на величины Q, Q', Q'' можно пренебречь. Эти уровни дают гла-ный вклад в значения статистических сумм и должны быть учтены наиб-лее точно.

Ко второй группе можно отнести большое число энергетических уро-ней со значениями $\varepsilon_i \sim I$. Значения ε_i этих уровней с большой точность могут быть вычислены по сериальным формулам:

$$\varepsilon_{sm} = I_s - \frac{Z^2 R}{(m+a_s)^2}, \quad (1$$

где индексом s отмечены номера серий; индексом m — номер уровн в серии. В экспоненту в статистических суммах входят величины $(\varepsilon/k$ и $(p/kT)v_i$. При помощи сериальных соотношений первую из этих велич можно представить в виде:

$$I_{sm} = 1{,}43883\left[I_s - \frac{109678Z^2}{(m+a_s)^2}\right]\frac{1}{T}, \quad ($$

и вторую — в виде:

$$S_{sm} = 0{,}448 \cdot 10^{-2}\,\frac{(m+a_s)^6}{Z^3}\,\frac{p}{T}, \quad ($$

где I_s в *см*$^{-1}$, p в атмосферах, T в °K.

Уровни с $\varepsilon_i \sim I$ дают поправки к значениям статистических сумм поэтому могут быть учтены менее точно, чем первая группа уровн Анализ взаимного расположения уровней второй группы показыва что уровни некоторых серий с одинаковыми m без потери необходим точности в Q, Q', Q'' могут быть объединены в один уровень с соответству щим изменением статистического веса уровня. Объем вычислений п этом значительно сокращается. В качестве значений a_s при этом мож взять средние из a_s из объединенных серий. Расчетные формулы для

Q', Q'' для атомов и их ионов с учетом изложенного выше, например, приобретают вид:

$$Q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} + \sum_{s,m} g_s e^{-(L_{sm}+S_{sm})}; \quad (18)$$

$$Q' = \sum_i g_i \frac{\varepsilon_i}{kT} e^{-\varepsilon_i/kT} + \sum_{s,m} g_s L_{sm} e^{-(L_{sm}+S_{sm})}, \quad (19)$$

где суммирование по i ведется по всем уровням первой группы, суммирование по s — по всем «объединенным» сериям и суммирование по m — по всем уровням «объединенной» серии. Расчетные формулы для статистических сумм молекул имеют вид, изложенный в [1].

Метод расчета состава и термодинамических функций воздуха при различных T и p

Молярные доли компонентов воздуха могут быть найдены из системы уравнений закона действующих масс, который, например, для случая реакции ионизации $N^+ + e \rightleftarrows N$ имеет вид:

$$\frac{x_{N^+} x_e}{x_N} = \frac{K_p^*}{p}, \quad (20)$$

где x_N, x_{N^+}, x_e — молярные доли N, N^+ и электронов, K_p^* — константа равновесия двух уравнений материальных балансов, учитывающих следующий состав воздуха по объему при нормальных условиях: N_2 — 78,08%, O_2 — 20,95%, Ar — 0,97%, условия нормировки $\sum_i x_r = 1$ и уравнения закона сохранения заряда.

При высоких температурах воздух ионизуется даже при сравнительно высоких давлениях. В таких условиях при вычислении состава воздуха и термодинамических функций необходимо учитывать кулоновское взаимодействие частиц. Приближенный метод учета кулоновского взаимодействия частиц в термодинамике разработан Дебаем и Хюккелем [9]. Этот метод применим при условии малости средней энергии кулоновского взаимодействия по сравнению со средней кинетической энергией теплового движения:

$$\frac{e^2}{\bar{r}} \ll kT, \quad (21)$$

где $\bar{r}$ — среднее расстояние между заряженными частицами в газе. При учете кулоновского взаимодействия частиц K_p^* в (20) отличается от K_p для идеального газа.

K_p^* для реакции $\sum_i \nu_i A_i = 0$ можно получить из условия минимума термодинамического потенциала системы. При этом

$$K_p^* = K_p e^{\sum_i \nu_i \left(\frac{\theta_d Z_i^2}{\bar{q^2}} - \theta_p\right)}, \quad (22)$$

где

$$\theta_d = \frac{e^3 \sqrt{\pi p}\,(\bar{q^2})^{3/2}}{(kT)^2}; \quad \theta_p = \frac{\theta_d}{3}; \quad \bar{q^2} = \sum_i x_i Z_i^2.$$

Удельные термодинамические функции: внутренняя энергия u, энтальпия h, энтропия s, теплоемкости при постоянном давлении c_p и постоянном объеме c_V, скорость звука a с учетом кулоновского взаимодействия выражаются следующим образом:

$$u = \frac{1}{\mu} \sum_i U_i x_i - \frac{R}{\mu} T \theta_d; \quad (23)$$

$$h = \frac{1}{\mu}\sum_i H_i x_i - \frac{R}{\mu} T(\theta_d + \theta_p); \quad (24$$

$$s = \frac{1}{\mu}\sum_i (S_i x_i - R x_i \ln x_i) + \frac{R}{\mu}\theta_p; \quad (25$$

$$c_p = \frac{1}{\mu}\sum_i \left[C_{p_i} x_i + H_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_p + H_i x_i \sigma_p\right] + \frac{R}{\mu}(\theta_d + \theta_p)\varepsilon_p; \quad (26$$

$$c_v = \frac{1}{\mu}\sum_i \left[C_{V_i} x_i + H_i \frac{1}{N}\left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)_V\right] - \frac{R}{\mu} T\sigma_V + \frac{R}{\mu}\theta_d \varepsilon_V; \quad (27$$

$$a^2 = \frac{c_p}{c_v}\frac{p}{\rho}\,\frac{1 + T\sigma_V \dfrac{1+2\theta_p}{1+\theta_p} + \dfrac{\theta_p}{1+\theta_p}(1+\varepsilon_V)}{1 + T\sigma_p + \dfrac{\theta_p}{1+\theta_p}(1+\varepsilon_p)}. \quad (28$$

В формулах (23) — (28) μ — молекулярный вес воздуха, $\mu = \sum_i \mu_i x_i$, гд μ_i — молекулярный вес i-го компонента; N — число молей смеси; N_i — число молей i-го компонента;

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{3}{2} T\left(\frac{\partial \ln \overline{q^2}}{\partial T}\right)_p; \quad \varepsilon_V = \frac{1}{2} - \frac{3}{2} T\left(\frac{\partial \ln N\overline{q^2}}{\partial T}\right)_V;$$

$$\sigma_V = \frac{1}{N}\sum_i \left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)_V; \quad \sigma_p = -\frac{1}{\mu}\sum_i \mu_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_p.$$

При расчетах термодинамических функций воздуха при температ рах от 12000 до 20000° К и давлений от 0,001 до 1 *атм* учитывались сл дующие компоненты N, O, Ar, N^+, O^+, Ar^+, $N^{(2+)}$, $O^{(2+)}$, $Ar^{(2+)}$ и электрон при давлениях от 1 до 1000 *атм* учитывались N_2, O_2, NO, N, O, Ar, N O^+, Ar^+ и электроны. Таким образом во всем интервале температур дл отыскания молярных долей воздуха при каждых T и p решалась систем из четырех линейных и шести трансцендентных алгебраических уравн ний. Система решалась методом Ньютона в комбинации с методом посл довательных приближений. Для расчета c_p и c_v необходимо вычисли производные по температуре от молярных долей компонентов воздуха п постоянном объеме и при постоянном давлении. Систему уравнений д десяти производных по температуре от молярных долей компонентов во духа при постоянном давлении можно получить дифференцированием с стемы десяти уравнений для молярных долей компонентов воздуха температуре при постоянном давлении.

Надежность расчетов термодинамических функций и состава возду изложенным методом в основном определяется надежностью расчет термодинамических функций компонентов воздуха и констант равно сия. Надежность учета поправок к составу и термодинамическим фу циям за счет кулоновского взаимодействия частиц определяется собл дением критерия (21).

Величина $\beta = e^2/\bar{r}kT$ оказывается очень малой при давлениях $\sim 10^{-}$ 10^{-2} *атм*. При 20000° К и давлениях от 10^{-2} до 10 *атм* β изменяется 0,01 до 0,1 и для давлений 10^2—10^3 *атм* достигает значений 0,2—0,3, т. при давлениях выше 10^2 *атм* метод Дебая — Хюккеля дает лишь пор док величины поправочного члена. Как показывают оценки, β слабо висит от температуры. Поэтому надежность расчета поправок на ку

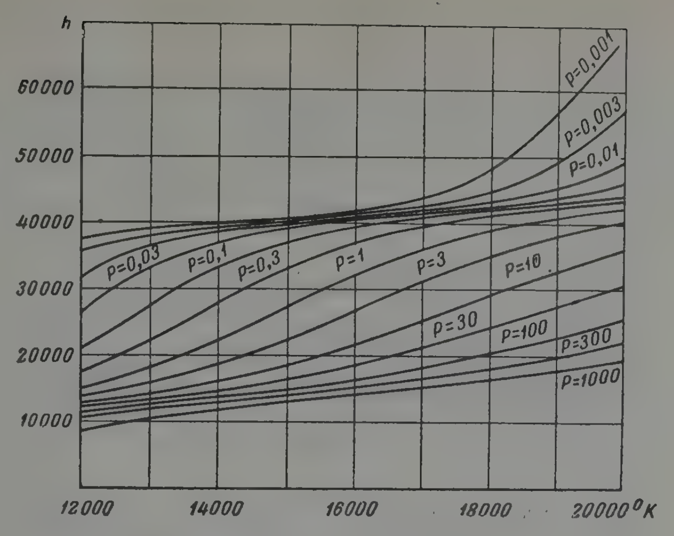


Рис. 1. Энтальпия воздуха *h кал/г*. Числами на кривых обозначено давление в атмосферах

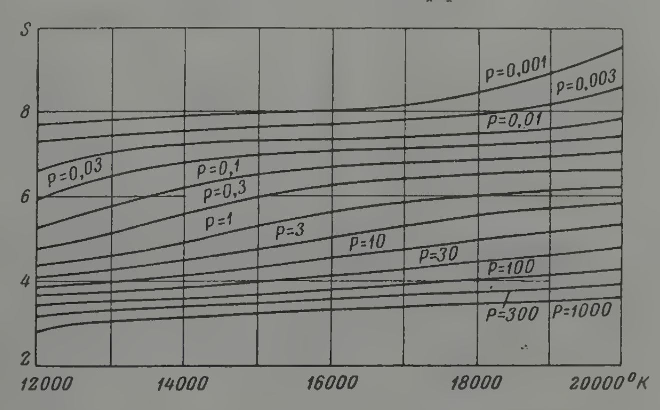


Рис. 2. Энтропия воздуха *s*, *кал/г·град*. Числами на кривых обозначено давление в атмосферах

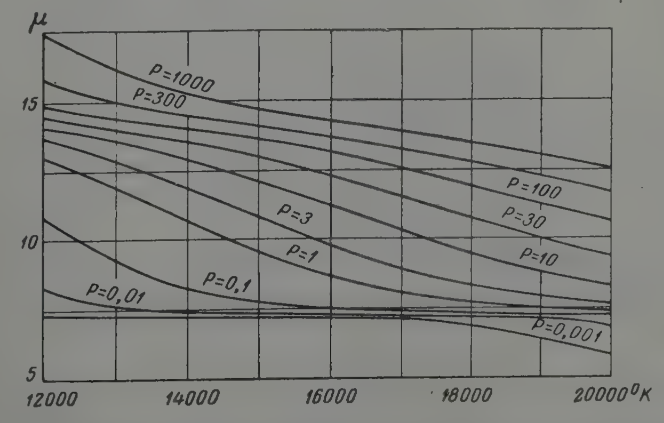


Рис. 3. Молекулярный вес воздуха μ, *г/моль*. Числами на кривых обозначено давление в атмосферах

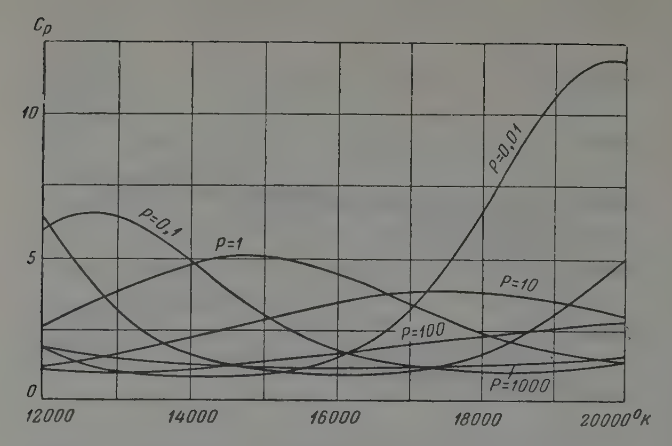


Рис. 4. Теплоемкость воздуха при постоянном давлении c_p, *кал/г·град*. Числами на кривых обозначено давление в атмосферах

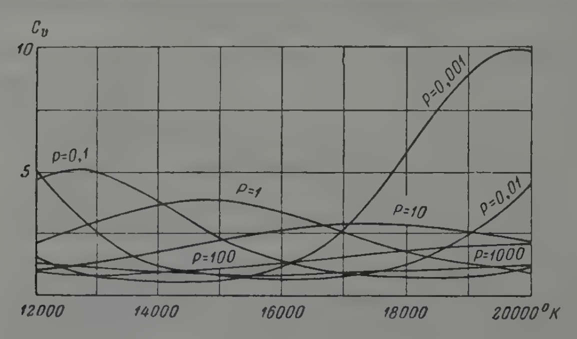


Рис. 5. Теплоемкость воздуха при постоянном объеме c_V, *кал/г·град*. Числами на кривых обозначено давление в атмосферах

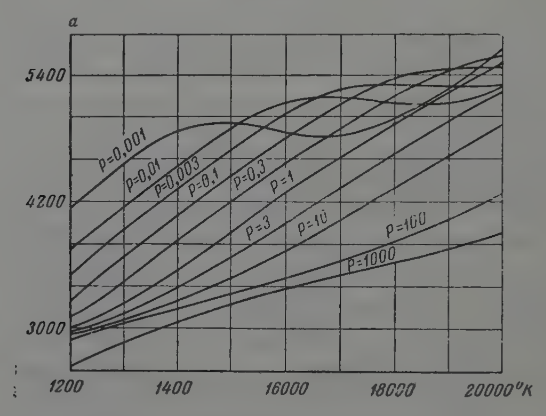


Рис. 6. Скорость звука *a*, *м/сек*

ловское взаимодействие во всем интервале температур при определенном давлении приблизительно одинакова. Однако роль поправок в выражениях для термодинамических функций различна при различных T и p, так как величины поправок существенным образом зависят от степени ионизации газа. Учитывая это, можно сказать, что лишь при температурах около 20000° К и давлениях около 1000 *атм* полученные результаты по термоди-

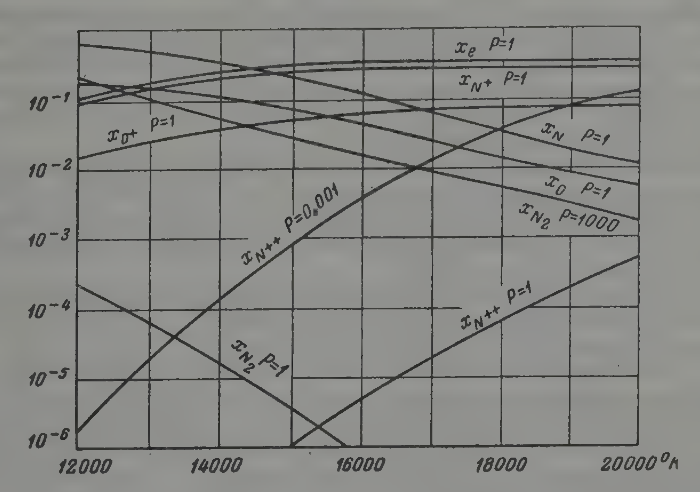


Рис. 7. Состав воздуха при $p = 1$ *атм*. Концентрации $x_{N^{++}}$ при $p = 0{,}001$ *атм* и $p = 1$ *атм*, x_{N_2} при $p = 1$ *атм*

намическим функциям воздуха могут содержать ошибку в несколько процентов. Величина же ошибки в молярных долях ионизованных компонентов воздуха может быть порядка нескольких процентов при давлениях около 1000 *атм* во всем интервале температур от 12000 до 20000° К.

Следует также иметь в виду, что степень термической ионизации рассчитана методами статистической теории равновесных систем, и, следовательно, при расчетах кинетических свойств ионизованного воздуха, например, проводимости или при рассмотрении вопросов излучения необходимо учитывать конкретные возможные механизмы процессов, которым может отвечать эффективная степень ионизации, отличная от даваемой в таблицах (см. обсуждение этого вопроса, например, в [8]).

Функция и размерность	0°С	17°С
h, *кал/г*	65,4	69,48
u, *кал/г*	46,67	49,58
s, *кал/г·град.*	1,735	1,750

Все вычисления по компонентам воздуха, по составу и термодинамическим функциям воздуха были с большой степенью точности проведены по единой программе на быстродействующей электронной счетной машине ВЦ АН СССР.

Небольшая часть результатов вычисления термодинамических функций и состава воздуха для температур от 12000 до 20000° К и давлений от 0,001 до 1000 *атм* приводится ниже в виде рисунков. Энтальпия, внутренняя энергия и энтропия при 0° С (273,16° К) и 17° С (290,16° К) даны в таблице.

Значения энтропии на графике включают член $\frac{R}{\mu} \ln p$. Энтропия для 17° С дана для $p = 1$ *атм*.

Спектроскопические и прочие постоянные, использованные в расчетах, приведены в [2] и [10].

Настоящая работа поставлена в связи с циклом исследования свойс газов при высоких температурах, проводимых в Энергетическом инст туте АН СССР и на физическом факультете Московского государственно университета под общим руководством проф. А. С. Предводителева.

Выводы

1. Установлено, что в интервале температур от 12000 до 20000° и давлений от 0,001 до 1000 *атм* термодинамические функции воздуха достаточной точностью могут быть рассчитаны методами статистическо физики с учетом кулоновского взаимодействия заряженных частиц методу Дебая — Хюккеля и с учетом линейных размеров возбужденн частиц по методу Ферми и Эйри.

Максимальная ошибка в рассчитанных таким образом термодинам ческих функциях воздуха достигает при $p = 1000$ *атм* и $T = 20000°$ порядка процента. В составе ионизованных компонентов воздуха ошиб такой величины может иметь место при $p = 1000$ *атм* во всем интерва температур от 12000 до 20000° К.

2. Выведены расчетные формулы, пригодные для расчета термоди мических функций воздуха в интервале температур от 12000 до 20000° и интервале давлений от 0,001 до 1000 *атм*.

3. В интервале температур от 12000 до 20000° К рассчитаны терм динамические функции и состав воздуха с учетом кулоновского взаим действия заряженных частиц по методу Дебая — Хюккеля и с учетом л нейных размеров атомов и их ионов. Для давлений от 0,001 до 1 *ат* расчеты производились с учетом диссоциации N_2, O_2 однократной и дву кратной ионизации N, O, Ar; для давления от 1 до 1000 *атм* с учет диссоциации N_2, O_2, образования NO и однократной ионизации N, O, A Результаты расчетов приведены в виде графиков.

Академия наук СССР
Энергетический институт
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
8.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ступоченко, Е. В. Самуйлов, И. П. Стахано А. С. Плешанов, И. Б. Рождественский, Термодинамическ функции воздуха в интервале температур от 1000 до 12000° К. Сб. работ Л ЭНИН АН СССР. — Физическая газодинамика и некоторые вопросы горени
2. А. С. Предводителев, Е. В. Ступоченко, Е. В. Самуйло И. П. Стаханов, А. С. Плешанов, И. Б. Рождественски Таблицы термодинамических функций воздуха для температур от 6000 12000° К и давлений от 0,001 до 1000 атмосфер, М., 1957.
3. В. В. Селиванов и И. Я. Шляпинтох, Ж. физ. химии, **22**, 670, 19
4. E. Fermi, Z. Phys., **26**, 54, 1924.
5. F. Urey, Astrophys. J., 59, 1, 1924.
6. G. Baumann, Z. phys. Chem., B. **14**, 1958.
7. A. Z. Unsold, Z. Astrophys., **24**, 355, 1948.
8. G. Ecker, W. Weizel, Ann. Physik, **6**, 17, 1956.
9. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, Москва — Ленингр 249 1951.
10. А. С. Предводителев, Е. В. Ступоченко, Е. В. Самуйло И. Б. Рождественский, Отчет ЛФГ ЭНИН АН СССР, Термодинами ские функции компонент воздуха в интервале температур от 12000 до 20000 и интервале давлений от 0,001 до 1000 *атм*, 14, 1956.

THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF AIR AT HIGH TEMPERATURES

***E. V. Stupochenko*, *E. V. Samuilov*, *A. S. Pleshanov* and**
I. B. Rozhdestvenskii *(Moscow)*

Summary

In the paper the method and results are presented of the calculation of the thermo namic functions of air for temperatures from 12000 to 20000° K and pressures from 0.00 1000 atm. In the calculation account was made of the Coulomb interaction between gas particles and of the linear dimensions of the atoms in the excited state.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ С НЕОДНОРОДНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ ДЛЯ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

Н. Е. Алексеевский, А. В. Дубровин и Г. Э. Карстенс

Применение неоднородного магнитного поля в масс-спектрометрии имеет ряд особенностей [1—3]:

1. Благодаря увеличению дисперсии имеется возможность получить высокую разрешающую силу без увеличения радиуса прибора и без снижения чувствительности.

2. При заданном радиусе магнита можно, не снижая разрешающей силы, существенно повысить чувствительность прибора за счет применения более широких щелей источника и приемника.

3. При заданных параметрах значительно уменьшается длина пути ионов и их рассеяние в приборе.

Указанные преимущества приборов с неоднородным полем расширяют возможности масс-спектрометрии в области газового анализа, особенно анализа малых количеств и малых примесей газа.

Приборы высокой разрешающей способности позволяют проводить анализы, которые недоступны или затруднительны при использовании обычных масс-спектрометров. Это, прежде всего, анализы смесей компонентов с одинаковым массовым числом, причем линии масс-спектра этих компонентов соответствуют ионам, отличающимся по массе на разность энергий связи нуклонов в ядре, и образуют мультиплеты. Например, при анализе смеси окиси углерода, азота и этилена необходимо разрешать триплет $CO^+ - N_2^+ - C_2H_4^+$, при анализе смеси гелия и дейтерия — дублет $He^+ - D_2^+$ и т. п.

Необходимость в разрешении мультиплетов возникает также, когда в результате процессов в источнике образуются ионы с одинаковым отношением массового числа к заряду. Например, при анализе неоно-аргоновых смесей требуется разрешать дублет $^{20}Ne^+ - {}^{40}Ar^{2+}$, при анализе воздуха и смеси углекислого газа и азота — дублет $CO^+ - N_2^+$, при анализе азото-водородных смесей — дублет $N_2^+ - C_2H_4^+$, при анализе гелия на примесь водорода — дублет $He^{2+} - H_2^+$ и т. п.

В практике газового анализа часто приходится сталкиваться со случаями, когда в масс-спектре остаточного газа имеются линии, совпадающие по массовому числу с линиями масс-спектра исследуемого газа. Линии остаточного масс-спектра часто мешают проведению анализа малых количеств или малых примесей газа, например N_2, He^3, Ar и т. п. В ряде случаев реальная чувствительность прибора ограничивается не светосилой ионного источника и масс-анализатора, а именно линиями масс-спектра остаточного газа. При этом, если ионы фона отличаются по массе и образуют мультиплеты с ионами анализируемого газа, то высокая разрешающая сила увеличивает реальную чувствительность масс-спектрометра.

Сокращение длины пути в масс-спектрометрах с неоднородным магнитным полем снижает рассеяние ионов и, следовательно, уменьшается фон [4]. Поэтому для приборов с неоднородным полем доступен измерению более широкий диапазон концентраций, чем для приборов с однородным полем.

При помощи масс-спектрометров с неоднородным магнитным полем проводились различные газовые анализы, например анализировались

чистые газы: гелий, водород, аргон на примесь азота ~0,001%, арго на примесь гелия~0,0001% и ряд других смесей с малыми концентрация ми. При этом использовалась следующая методика.

Была разработана простая система напуска, удобная во многих слу чаях газового анализа (рис. 1). Основной деталью системы напуска яв ляется биметаллический капилляр. Биметаллический капилляр представ ляет собой трубку *1* из жаростойкой стали ЭЖ-69 или ЭИ-3С с высоки температурным коэффициентом расширения, в которую запрессован ци линдр *2* из инвара или другого материала с малым температурным коэф фициентом. Снаружи трубка окру жена вольфрамовым или нихромо вым подогревателем *3*. Изменяя температуру трубки, можно изме нять ширину кольцевого зазор и, таким образом, регулироват поток газа, пропускаемого капил ляром. Как показали проведенны исследования, эта система напуск является молекулярной в широко интервале давлений в баллоне по крайней мере до 100 *мм* рт. с

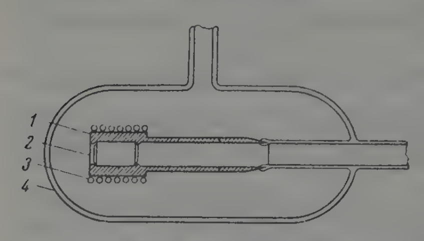


Рис. 1. Система напуска газа с биметаллическим капилляром

В ряде случаев рациональн использование двойной системы напуска, при помощи которой можно пооче редно пускать в прибор либо анализируемый газ, либо эталонную смес

Применение двойной системы напуска повышает точность анализа ка за счет быстрого сравнения двух смесей, так и за счет более точного учет спектра остаточных газов. Эталонные смеси составлялись следующим о разом. Одним из газов заполнялась стеклянная, легко разбивающаяс ампула точно измеренного объема. Ампула помещалась в стеклянный ка либрованный баллон, который заполнялся другим компонентом смес После этого ампула разбивалась, и полученная смесь перепускалась в си стему напуска. Такой способ составления смесей, во-первых, дает выс кую точность и широкий диапазон концентраций вплоть до $1:10^5$—1:10 во-вторых, обеспечивает полное перемешивание и исключает возмо ность случайных загрязнений, которые иногда могут иметь место, напр мер, при использовании ртутных бюреток.

Весьма малые количества газа можно анализировать при помощи п строенного нами отпаиваемого стеклянного прибора [2]. Полученные р зультаты показывают, что таким прибором возможно обнаруживать 10^{-10} 10^{-11} н. *см*^{3} инертных газов, в частности гелия.

Использование масс-спектрометра весьма полезно при определени содержания газов в металлах и полупроводниках. Нами были проведен исследования предельно чистых образцов висмута, золота, германия, ци кония, а также лантана и технической бескислородной, электролитическ и проводниковой меди на содержание в них газов. Анализ выделивших газов проводился при помощи стеклянного масс-спектрометра с радиус 50 *мм* и металлического масс-спектрометра с радиусом 152 *мм*. Стекля ный прибор [2] имеет следующие параметры: коэффициент неоднород сти магнитного поля $n = 0{,}783$, ширина щелей источника и приемни соответственно 0,8 и 2 *мм*, разрешающая способность (по полушири линий) ~120, ионный ток на коллектор в рабочем режиме 10^{-8} А. Па метры металлического прибора: коэффициент неоднородности $n = 0{,}8$ ширина щелей источника и приемника по 0,1 *мм*, разрешающая спос ность по полуширине ~7500, ионный ток на коллектор в рабочем режи 10^{-9} А.

Масс-спектры на стеклянном приборе регистрировались при помо самопишущего электронного потенциометра ЭПП-09, включенного на в ход электрометрического усилителя ЭМУ-2П.

Использовалась электростатическая развертка по массам, разбитая на три диапазона. Время регистрации масс-спектра от массы 2 до массы 46 не превышало 5 мин. Прибор снабжен двумя стеклянными системами напуска известного объема, которые могут откачиваться диффузионными насосами и прогреваться до температуры 200° С.

Давления в них измерялись манометром Мак-Леода и термопарным вакуумметром.

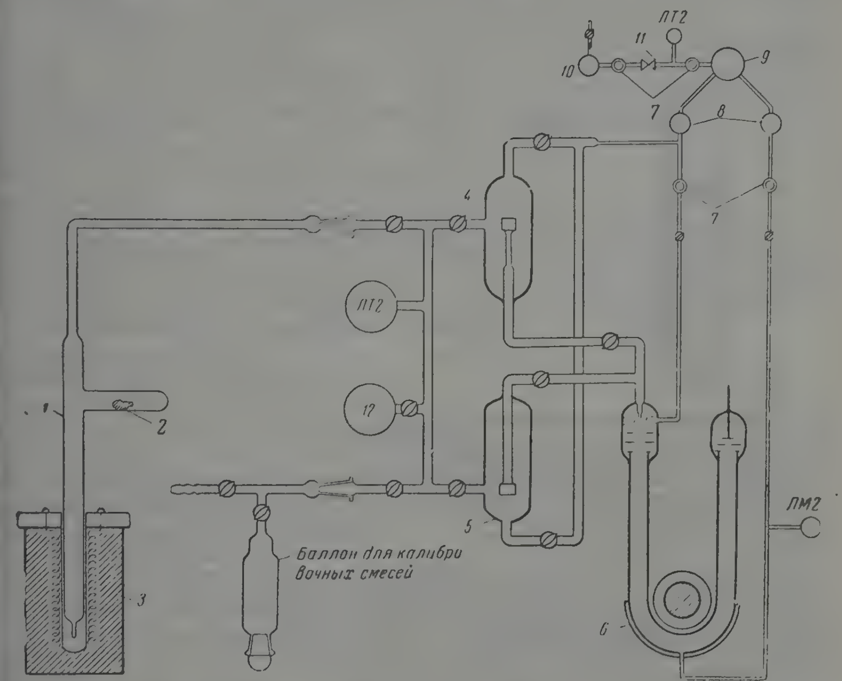


Рис. 2. Схема установки для исследования газов, выделяющихся из твердых веществ: 1 — ампула для плавки образцов; 2 — образец; 3 — электропечь; 4 — напускное устройство № 2; 5 — напускное устройство № 1; 6 — масс-спектрометр; 7 — ловушки; 8 — диффузионные насосы; 9 — форвакуумный баллон; 10 — форвакуумный насос; 11 — форвакуумный кран; 12 — манометр Мак-Леода

Масс-спектрометр калибровался по водороду, азоту, окиси углерода, кислороду, углекислому и сернистому газу, т. е. по всем газам, которые обычно выделялись из исследуемых образцов. Проведенная калибровка дает возможность по полученной масс-спектрограмме определить парциальное давление каждого из компонентов газовой смеси, находящегося в баллоне системы напуска.

Для полного выделения газа, содержащегося в образце, применялось горячее извлечение в вакууме при температуре выше температуры плавления *. Плавление образцов проводилось в кварцевых ампулах, которые тренировались при 1000—1200°. Ампулы были снабжены специальным отростком, в который помещался образец для предварительного прогрева в вакууме при 200—400° с целью удаления адсорбированных на его поверхности газов (рис. 2).

* Естественно, что при этом методе не могли быть полностью выделены газы, химически связанные с данным элементом, например кислород в окислах, азот в нитридах и т. п. Однако необходимость сохранить образцы для дальнейших исследований не позволила нам применить химические методы для выделения этих газов.

В зависимости от температуры плавления и количества газа, соде жащегося в образцах, применялись различные методы извлечения га

Для чистых образцов с температурой плавления до 1100° (Bi, Au, G а также техническая медь), не реагирующих при нагреве с кварцем, изв чение производилось в кварцевой ампуле, подогреваемой трубчатой эле трической печью, соединенн непосредственно с системой н пуска масс-спектрометра.

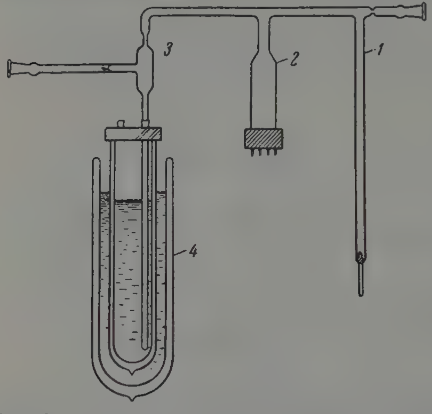


Рис. 3. Прибор для вымораживания выделяющихся газов в жидком гелии: *1* — кварцевая часть ампулы (для плавки образца); *2* — лампа ЛТ-2; *3* — ампулы из химического стекла (для конденсации газов); *4* — сосуд Дьюара с жидким гелием

Для металлов с высокой те пературой плавления, реагир ющих при нагреве с кварц (Zr, Ti), использовалась бест гельная плавка, при этом обр зец подвешивался на вольфр мовой нити и нагревался п помощи высокочастотной пе ЛГЗ-10. Выделившиеся га собирались в калиброванну ампулу, которая затем прис единялась к системе напуск

Для металлов с больш содержанием газа, наприм La, независимо от температу плавления, образец нагревал при помощи высокочастотн печи до температуры, близко температуре кипения (для уск рения процесса извлечени причем выделяющиеся га вымораживались в ампуле, помещенной в жидкий гелий (рис. 3). Ко роль за газоотделением производился термопарным вакуумметром. окончании газоотделения ампула с вымороженным газом отпаивалас присоединялась к системе напуска масс-спектрометра. Этот метод позв ляет полностью собрать все выделившиеся из образца газы с больш степенью чистоты в небольшом объеме ампулы.

Образец	Степень чистоты по паспортн. данным в %	Навеска, г	Выделилось газа, см³ (норм. условия)	Выделилось газа, вес. %	Состав газа, %						Примеча
					H_2	N_2	CO	CO_2	Ar	SO_2	
Bi марки № 5	$\sim 10^{-4}$	27,445	$8{,}5\cdot10^{-2}$	$6{,}7\cdot10^{-4}$	—	5,0	—	95	—	—	Чистый
Bi » 2-II	$\sim 10^{-5}$	5,94	$1{,}15\cdot10^{-2}$	$3{,}6\cdot10^{-4}$	—	13	—	87	—	—	Рафиниро ный
Bi » 2-I	$\sim 10^{-5}$	5,20	$8{,}6\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-4}$	—	25	—	75	—	—	Дважды нирован
Au	$9\cdot10^{-5}$	6,88	$5{,}6\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-4}$	—	—	3,0	97	—	—	Рафиниро в ИОН
Ge		1,492	$2{,}4\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-3}$	—	14	56	30	—	—	
Ti		1,712	$6{,}7\cdot10^{-2}$	$4{,}8\cdot10^{-4}$	95	5	—	—	—	—	Йодидный
Zr		2,458	$3{,}5\cdot10^{-2}$	$3{,}3\cdot10^{-4}$	88	11,9	—	—	0,1	—	»
La	$1{,}0\cdot10^{-3}$	2,235	330,0	1,33	96	4,0	—	—	—	—	На 1 г — 147,5 с (норм. вия)
Cu, проводниковая	—	18,77	$4{,}1\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-4}$	9,0	—	1,0	90	—	—	
Cu, электролитическая	$1{,}0\cdot10^{-3}$	12,98	$2{,}4\cdot10^{-1}$	$1{,}6\cdot10^{-4}$	86	—	14	—	—	—	
Cu, бескислородная		12,92	$6{,}7\cdot10^{-2}$	$2{,}33\cdot10^{-4}$	67	—	32,8	—	—	0,2	

Результаты измерений сведены в таблицу. Из таблицы видно, что пре-ельно чистые образцы выделяют при плавлении от 10^{-3} до 10^{-4}% газов.

Существенно отметить, что определение малых количеств газа в об-азцах, легко осуществимое при помощи масс-спектрометра, не может быть толь просто и быстро проведено при помощи других методов газового нализа. Для этих целей масс-спектрометр является, пожалуй, единствен-ым прибором, дающим надежные результаты. Следует также отметить, то содержание газа в исследованных нами образцах было столь большим, то чувствительность масс-спектрометра полностью не использовалась; ри помощи масс-спектрометра возможно анализировать значительно еньшие количества газа. Для этого можно, например, помещать обра-эц непосредственно в печной источник масс-спектрометра или в отпаян-ый прибор.

Выводы

Показано, что применение масс-спектрометров с неоднородным маг-итным полем расширяет возможности газового анализа. Описывается етодика исследования чистых материалов на содержание газов. Установ-ено, что в ряде случаев содержание газов в этих материалах существен-о превышает количество других примесей.

Академия наук СССР
Институт физических
проблем

Поступила
8.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

Н. Е. Алексеевский, Г. П. Прудковский, Г. И. Косоуров, С. И. Филимонов, Докл. АН СССР, **100**, 229, 1955.

Н. Е. Алексеевский и др. Использование масс-спектрометров с неоднородным магнитным полем для изотопного анализа легких элементов. Всесоюзная научно-техническая конференция по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, 4—12 апреля 1957 г., Получение изотопов, 73, Изд-во АН СССР, Москва, 1958.

Н. Е. Алексеевский, Масс-спектрометр высокой разрешающей силы с неоднородным магнитным полем. Доклад на заседании Президиума АН СССР, Вестник АН СССР, № 6, 67, М., 1958.

M. G. Inghram, R. J. Hayden, Mass-spectroscopy., Wachington, D. C., 1954.

THE APPLICATION OF MASS SPECTROMETERS WITH INHOMOGENEOUS MAGNETIC FIELDS FOR GAS ANALYSIS

N. E. Alekseevskiĭ, A. V. Dubrovin and *G. E. Karstens* (*Moscow*)

Summary

In the paper it had been shown that the use of mass spectrometers with inhomogeneous gnetic fields extends the potentialities of gas analysis. A method is described for deterning the gaseous contamination of pure materials. It has been found that in some cases materials contain considerably more gaseous than any other impurities.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ДЕЙТЕРОВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН И РЕАКЦИЯ КРЕКИНГА КУМОЛА НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Г. М. Панченков и З. В. Грязнова

Алюмосиликатные катализаторы играют важную роль в промышле ности и поэтому привлекают к себе внимание большого числа исследо телей. Всестороннее изучение свойств этих катализаторов позволило р зобраться во многих вопросах алюмосиликатного катализа. Однако пр рода активных центров и кислотности алюмосиликатных катализаторо влияние воды, содержащейся в катализаторе и добавленной различны способами, на их активность остаются не вполне выясненными.

Данному вопросу в последние годы посвящен ряд работ.

Хонсфорд [1] изучал влияние высушивания катализатора в токе сухого возду на его каталитическую активность в реакции крекинга *н*-бутана. Позднее этим автором с сотрудниками [2] была исследована зависимость активности другой ре ции — дейтероводородного обмена изобутана — от количества содержащейся в к тализаторе воды.

Хиндин, Миллз, Облад [3], исследуя дейтероводородный обмен с бутанами, шли, что активность катализатора по дейтероводородному обмену бутана с катали тором определяется не столько содержанием окиси дейтерия в катализаторе, сколь условиями, в которых катализатор приобрел то или иное количество воды.

М. А. Калико [4] изучал влияние условий удаления и добавления воды в усл виях вакуума на активность алюмосиликатного катализатора в реакции крекин кумола.

В работах [5, 6] изучались одновременно и изомеризация, и дейтероводородн обмен, и были найдены различные оптимальные количества воды, необходимые д протекания реакций изомеризации и дейтероводородного обмена.

В работах [7, 8] подробно рассмотрен дейтероводородный обмен паров окиси д терия с алюмосиликатным катализатором и изучен дейтероводородный об дейтерированного катализатора с изобутаном. Показано, что отравленные катали торы почти не ведут реакции дейтероводородного обмена с углеводородами.

Параллельно с названными работами, с 1953 г. нами проводилось и следование дейтероводородного обмена в процессе крекинга и изомери ции углеводородов.

Так как большинство исследователей связывает активность алюмо ликатных катализаторов с их кислотностью, представлялось интересн заменить способные к обмену атомы водорода алюмосиликатного ка лизатора на дейтерий и изучить дейтероводородный обмен при катали ческих превращениях углеводородов. Нами были выбраны хорошо следованные реакции: крекинг кумола [9—12] и изомеризация циклог сена [13, 14].

Экспериментальная часть

Работа проводилась с дейтерированными окисью алюминия, окисью кремни двумя алюмосиликатными катализаторами, один из которых состава 32,7% ок алюминия и 67,3% окиси кремния готовился смешением гидрогелей кремневой лоты и гидроокиси алюминия [15], а второй, содержавший 14% окиси алюминия, промышленным.

Опыты на дейтерированных катализаторах проводились в потоке в кварце приборе на шлифах. Подача углеводородов в реактор осуществлялась автоматиче продукты реакции конденсировались в холодильнике и собирались в колбу Фа ского, к которой был присоединен второй холодильник и эвдиометр для сбора г После окончания опыта производилась разгонка катализата в той же колбе с х дильником, а катализатор регенерировался в токе сухого воздуха при 550°. П каждым опытом катализатор дейтерировался. Продукты реакции сжигались в сухого воздуха над окисью меди при 700° и очищались в кварцевом приборе по м ду Шонхеймера и Риттенберга [16].

Полученные результаты опубликованы [17, 18] и доложены на Конференции по применению изотопов в катализе [19], поэтому приведем только основные данные. На дейтерированном алюмосиликатном катализаторе, содержавшем 190 *м-экв* дейтерия на 100 *г* катализатора, было найдено, что кинетика изомеризации циклогексена подчиняется уравнению Г. М. Панченкова [20—23]. При 350° изомеризация циклогексена происходит в 100 раз быстрее, чем дейтероводородный обмен между катализатором и углеводородами как мономерной, так и полимерной фракций. С увеличением объемной скорости 0,13 до 3,00 *мл* циклогексена на 1 *мл* катализатора в час, т. е. в 23 раза, глубина изомеризации уменьшается в два раза, а глубина обмена мономерной и полимерной фракции в 20 и 30 раз, соответственно. Дейтероводородный обмен с алюмосиликатным катализатором прекращается при такой объемной скорости подачи циклогексена, при которой глубина изомеризации равна 50%.

Можно предположить, что при увеличении объемной скорости в 20 раз замедление реакции обмена могло быть обусловлено значительным уменьшением содержания дейтерия в катализаторе по мере протекания реакции из-за большого увеличения количества вещества, протекающего в единицу времени через заданное сечение. Но произведенный расчет показал, что если бы на самой большой объемной скорости глубина обмена была такой же, как на самой малой скорости, то в катализаторе все еще оставалось бы в семь раз больше дейтерия, чем это необходимо для обмена при максимальной из наблюдавшихся глубине обмена.

Следовательно, может быть сделан вывод, что не существует простой связи между каталитическим превращением и обменом.

С еще большей ясностью этот вывод следует из результатов изучения крекинга кумола на дейтерированных катализаторах.

Изменение объемной скорости подачи кумола только в два раза практически не меняет процента превращения по крекингу, а обмен при этом падает до нуля.

При пропускании продуктов реакции в условиях крекинга кумола через дейтерированный алюмосиликатный катализатор реакция обмена протекает в той же степени, как и в процессе крекинга кумола.

С повышением температуры от 350 до 500° глубина крекинга кумола увеличивается почти в три раза, а глубина дейтероводородного обмена кумола и продуктов его превращения с катализатором почти не изменяется.

Все эти данные говорят о независимости реакций превращения углеводородов на алюмосиликатных катализаторах и обмена водородов на дейтерий катализатора.

Аналогичный результат был получен в работе [24], в которой изучалась изомеризация *н*-бутана на дейтерооксидибромиде алюминия, полученном при взаимодействии окиси дейтерия с трехбромистым алюминием: при изменении глубины изомеризации от 21 до 3,7% обмен имел одинаковое значение 5,4%. Авторы предполагают, что изомеризация протекает без участия дейтерия комплекса $DOAlBr_2$.

Хиндин, Миллз и Облад [6], изучавшие дейтероводородный обмен парафинов с дейтерированным алюмосиликатным катализатором крекинга, отмечают, что общее число молекул, претерпевших водородный обмен, всегда гораздо больше, чем изомеризовавшихся. Данный результат отличается от нашего по соотношению реакций изомеризации и обмена из-за малой реакционной способности парафинов. Несмотря на это, он также приводит к выводу о независимости этих двух реакций друг от друга.

Изложенные ранее результаты были получены нами с катализатором, который был прокален в токе сухого воздуха в течение 5 час. при 550°, затем насыщен окисью дейтерия и прогрет в течение 2 час. при температуре реакции 450°. При этом в катализаторе содержалось ~2 вес.% воды, в том числе 1,0—1,2% адсорбированной. В дальнейшем катализатор прокаливался перед опытом при 700° в течение 2 час., до удаления боль-

шей части адсорбированной воды. После этого остается небольшое коли-чество прочно адсорбированной воды, выделяющейся при более высоко- температуре. Было специально изучено влияние температуры и длител- ности прокаливания на количество воды, выделяющейся из промышлен- ного алюмосиликатного катализатора, содержащего 14% Al_2O_3. Резул- таты приведены в табл.1.

Таблица 1

Влияние температуры и длительности прокаливания на количество воды, выделяющейся из промышленного катализатора состава 14,6% Al_2O_3, 80,5% SiO_2

Навеска катализатора, г	Темп прокаливания, °С	Время прокаливания, часы	Выделилось воды, г на 1 г катализатора	Время дополнит. прокалив. при 700°, часы	Выделилось во- ды, г на 1 г катализатора
34,1220	550	2	0,1425	14	0,0031
28,10	550	25	0,1479	—	—
34,0110	550	28	0,1474	2	—
33,9000	700	3	0,1490	14	—
34,0277	700	3	0,1470	17	—
34,0800	700	11	0,1482	22	—

Катализатор, прокаленный при 700° и использовавшийся в дальне- шей работе, содержал 0,8—0,9% воды. С этим катализатором были пол- чены результаты, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость глубины крекинга кумола и дейтероводородного обмена от температуры прокаливания дейтерированного катализатора

Общее содерж. воды в катализаторе, вес. %	Темп. предварит. прокалив. дейтерпр. катализатора в теч. 2 час.	Условия крекинга		Глубина крекинга, %	Утяжеленность воды, получ. при сжиган.		
		t, °С	Объемн. скорость		непрореаг. кумола	пропан-пропилена	бензол
1,9	450	450	0,13	62	1,64	1,13	1,29
0,8	700	458	0,13	89	—	2,77	7,62
1,9	450	400	0,19	30	0,85	0,96	0,67
0,8	700	404	0,19	43	0,15	11,8	—
0,8	700	405	0,86	39	0,36	4,2	2,2

Так как количество структурно-связанной воды соответствует приблиз- тельно 0,7%, то остальную воду нужно рассматривать как адсорбирова- ную.

Из табл. 2 видно, что понижение содержания адсорбированной во- до 0,1—0,2% увеличивает активность катализатора как по крекингу к- мола, так и по дейтероводородному обмену. При увеличении объемн- скорости почти в пять раз (до $v_{об} = 0,86$), когда на более гидратирова- ном катализаторе обмен уже не был заметен, на менее гидратирован- катализаторе крекинг прошел на 38,7%, дейтероводородный обмен с газ- на 4,2, с бензолом на 2,2 и с кумолом на 0,36%.

В работах [1—8] показано, что добавление небольших количеств во- к прокаленному алюмосиликатному катализатору повышает его акти- ность, но у разных авторов для изучаемой ими реакции получается св- оптимум по содержанию воды. По-видимому, это определяется свойства- используемого углеводорода и типом реакции. Например, для окиси ал- миния [25] оптимальные содержания воды для двух одновременно про- кающих реакций дегидратации и этерификации этилового спирта не с-

ıадают. Такое же различие в оптимумах по воде наблюдали для изомери-
зации парафина и дейтероводородного обмена на алюмосиликатном ката-
лизаторе [5].

Хэлдеман и Эмметт [8], изучая дейтероводородный обмен изобутана с
ейтерированным алюмосиликатным катализатором, получили резуль-
ат, аналогичный нашему: избыток воды, даже на десятые доли процента,
ю сравнению с оптимальным содержанием, резко снижает скорость водо-
одного обмена.

Вода, выделенная из катализатора после указанного опыта ($v_{об}$ =
= 0,86), не была утяжелена, т. е. весь введенный в катализатор дейтерий

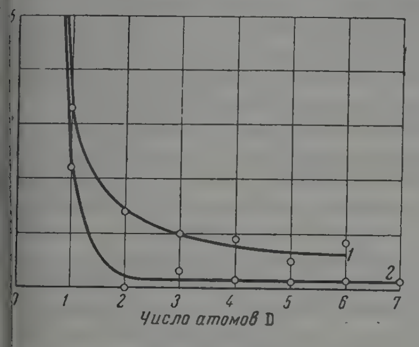


Рис. 1. Кривые распределения атомов
йтерия в молекулах бензола и кумола
сле обмена с дейтерированным алюмо-
силикатным катализатором

Рис. 2. Зависимость глубины обмена структурной воды алюмосиликатных катализаторов от температуры опыта для окиси дейтерия (*1*) и газообразного дейтерия (*2*)

решел в углеводород. Сопоставляя этот факт с данными о том, что до-
вление 0,05% H_2O к дейтерированному катализатору, слабо ведущему
мен, заметно повышает скорость реакции обмена [5], по-видимому,
жно сделать вывод, что добавленная вода хемосорбируется на льюи-
вских кислотных центрах, благодаря чему в воде ослабляется связь
слорода с водородом, который быстро обменивается с дейтерием гидро-
ильных групп и затем передает его молекулам углеводорода. О том, что
мен происходит в основном на алюмосиликатных центрах, говорит
сутствие и крекинга, и обмена кумола на дейтерированном силикагеле,
более слабый обмен кумола на окиси алюминия, чем на алюмосиликате:
46% против 1,64% на алюмосиликате в аналогичных условиях. Масс-
ектрометрическое исследование кумола и бензола, полученных при кре-
нге кумола на дейтерированном катализаторе, показало, что имеются
одукты всех степеней дейтерирования. Соответствующие данные при-
дены на рис. 1 (кривая *1* — для бензола, кривая *2* — для кумола).
Глубокое дейтерирование могло произойти либо потому, что скорость
мена сравнительно велика и времени пребывания молекулы на активном
нтре достаточно для обмена нескольких водородов углеводорода на дей-
рий, либо молекула несколько раз оказывается в контакте с активным
нтром.

Для выяснения характера дейтероводородного обмена с алюмосиликат-
ми катализаторами нами были изучены обмен с окисью дейтерия и с
ообразным дейтерием. Полученные данные о зависимости утяжеленно-
структурной воды промышленного алюмосиликатного катализатора,
ержащего 14% окиси алюминия, от температуры дейтерирования,
дставлены на рис. 2. Кривая *1* этого рисунка показывает, что при по-
щи окиси дейтерия можно заместить на дейтерий почти все атомы водо-
а структурной воды катализатора. Если же использовать газообраз-
й дейтерий, то по данным, полученным в нашей лаборатории В. С. Крав-

ченко, можно обменять не более 50% водорода структурной воды (кривая 2
Для газообразного дейтерия полностью отпадают стерические затру
нения, так что можно было ожидать бо́льших эффектов, чем они получ
ны на опыте. Различие в характере зависимости обмена с окисью де
терия и дейтерием от температуры, по-видимому, говорит о различно
характере взаимодействия воды и водорода с алюмосиликатным катал
затором. В случае взаимодействия с полярными молекулами воды, кот
рые частично распадаются на ионы, обмен идет легче, а в случае газоо
разного дейтерия обмен идет с нейтральной молекулой, причем осло
няется необходимостью диссоциации молекул дейтерия. Переход на бол
высокие колебательные уровни и увеличение степени диссоциации с п
вышением температуры приводят к усилению обмена, но при температура
выше 600° происходит прочная адсорбция водорода без обмена. Следу
заметить, что на катализаторах, при повышенных температурах, водор
и дейтерий равноценны по своей реакционной способности [26].

Гораздо большая скорость и глубина обмена алюмосиликатного кат
лизатора с окисью дейтерия, по сравнению с дейтерием, как уже указа
выше, обусловлена, вероятно, ослаблением связи водорода с кислород
воды за счет смещения электронов кислорода к алюминию при хемосор
ции воды на прокаленном алюмосиликатном катализаторе. Это позволя
предположить, что скорость обмена различных углеводородов с дейтер
рованным алюмосиликатным катализатором будет расти с усилени
тенденции к смещению электрона от атома водорода к атому углерода
молекуле углеводорода, находящейся на активном центре катализатор

Авторы выражают глубокую благодарность Л. Н. Горохову за ма
спектрометрические измерения углеводородов.

Выводы

1. Исследование крекинга кумола и изомеризации циклогексена
дейтерированных катализаторах показало, что превращение углеводород
происходит независимо от процессов дейтероводородного обмена и с
раздо большей скоростью.

2. Показано, что наибольшая глубина крекинга кумола и дейтеровод
родного обмена продуктов крекинга с катализатором наблюдается при а
сорбции прокаленным алюмосиликатным катализатором 0,1—0,2
воды.

3. Газообразный дейтерий обменивается с атомами водорода ка
лизатора слабее, чем окись дейтерия.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
18.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Hansford, Industr. and Eng. Chem., 39, 849, 1947.
2. R. C. Hansford, P. G. Waldo, L. C. Drake, R. E. Honig, Indu
and Eng. Chem., 44, 1108, 1952.
3. S. G. Hindin, G. A. Mills, A. G. Oblad, J. Amer. Chem. Soc., 73,
1951.
4. М. А. Калико (в соавторстве с М. Н. Первушиной), сборник «Поверхност
химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд-во МГУ, 1
стр. 155.
5. S. G. Hindin, A. G. Oblad, G. A. Mills, J. Amer. Chem. Soc., 77,
1955.
6. S. G. Hindin, G. A. Mills, A. G. Oblad, J. Amer. Chem. Soc., 77,
1955.
7. R. G. Haldemann, P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2917, 1
8. R. G. Haldemann, P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2922, 1
9. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 11, 133, 1
10. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Докл. АН СССР, 74, 1109, 1
11. C. L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 10, 1694, 1944.

2. T. E. Corrigan, Chem. Eng. Progr., **49**, 603, 1953.
3. А. А. Петров, В. В. Щекин, Докл. АН СССР, 78, 913, 1951.
4. К. В. Топчиева, А. П. Баллод, И. В. Пацевич, И. Ртищева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 3, 478, 1954.
5. Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, Вестн. МГУ, № 2, 39, 1946.
6. D. Rittenberg, R. Schoenheimer, J. Biol. Chem., **111**, 169, 1935.
7. Г. М. Панченков, З. В. Грязнова, В. М. Емельянова, Докл. АН СССР, **109**, 325, 1956.
8. Г. М. Панченков, З. В. Грязнова, Л. Г. Ганиченко, Докл. АН СССР, **109**, 546, 1956.
9. Г. М. Панченков, З. В. Грязнова, В. М. Емельянова, Л. Г. Ганиченко, «Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе», Изд-во АН СССР, М., 1957, стр. 145.
0. Г. М. Панченков, Ж. физ. химии, **22**, 209, 1948.
1. Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 6, 105, 1948.
2. Г. М. Панченков, Уч. зап. МГУ, в. 174, 53, 1955.
3. Г. М. Панченков, «Гетерогенный катализ в химической промышленности», М., 1955, стр. 291.
4. H. Pines, R. C. Wackher, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 2518, 1946.
5. W. A. Alexander, R. W. Horn, L. A. Munro, Canad. J. Res., **16**, 438, 1937.
6. A. Farkas, L. Farkas, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 22, 1938.

DEUTEROHYDROGEN EXCHANGE AND THE CRACKING OF CUMENE ON ALUMOSILICATE CATALYSTS

***G. M. Panchenkov* and *Z. V. Gryaznova* (Moscow)**

Summary

At present many investigators associate the activity of alumosilicate catalysts with e presence in them of protonic acids of the Brönsted type. In order to ascertain the part ayed by the proton in cracking reactions we substituted the hydrogen of the catalyst for uterium and studied the cracking of cumene.

It was found that cumene cracking on deuterated alumosilicate catalysts proceeds dependently of and at considerably greater rates than deuterohydrogen exchange.

The extent of the cracking and exchange reactions has been shown to be strongly pendent upon the amount of water contained in the catalyst and that the greatest extent both reactions is observed on adsorption of 0.1—0.2% by weight of water by the heat-ated catalyst.

Deuterohydrogen exchange has been found to be intensive on alumosilicate catalysts, ss vigorous on alumina and not to take place at all on silica, which leads to the conclu-n that the alumosilicate centers play a predominate part in the process. It has been ablished that deuterium exchanges less with the hydrogen of the catalyst than does uterium oxide.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

ПРИМЕНЕНИЕ ТРИТИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ОТРЫВА АТОМОВ ВОДОРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ УГЛЕРОД-ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ *Н*-ГЕПТАНА

В. Л. Антоновский и И. В. Березин

Определение констант скоростей элементарных реакций отрыва атомов водорода имеет большое значение при исследовании кинетики сложных химических превращений и для установления количественной связ между строением и реакционной способностью органических соединени в радикальных и ионных процессах. Применение для этих целей дейтери позволило измерить константы скоростей и изучить механизм ряда реаций [1—4].

В последние годы стал широко доступен радиоактивный изотоп водорода — тритий. Использование трития для кинетических исследован открывает ряд новых возможностей и позволяет ввести серьезные методческие упрощения. Это связано с высокой удельной радиоактивност трития, позволяющей ограничиваться для пометок исчезающе малы количествами изотопа.

Рассмотрим реакции отрыва водорода реагентом X в системе, содежащей несколько сортов YH-связей, принадлежащих одному или разн соединениям. X, взаимодействуя с атомами водорода связей YH, образу XH по уравнению:

$$X + YH \rightarrow XH + Y$$

со скоростью

$$\frac{d\,[XH]}{dt} = \sum_{i=1}^{r} k_i^{H}\,[Y_iH]\,[X],$$

где r — число сортов YH-связей (к одному сорту относим структурно рноценные связи), $[Y_iH]$ и $[X]$ соответственно концентрации i-го сор YH-связей и реагента X. Если j-й сорт YH-связей помечен частичной меной водорода на тритий, то наряду с XH будет образовываться и трированное соединение XT со скоростью

$$\frac{d\,[XT]}{dt} = k_j^{T}\,[Y_jT]\,[X],$$

и отношение скоростей образования XT и XH будет равно

$$\frac{d\,[XT]}{d\,[XH]} = \frac{k_j^{T}\,[Y_jT]}{\sum\limits_{i=1}^{r} k_i^{H}\,[Y_iH]}.$$

При малых глубинах превращения, т. е. когда общее количество ргента X, вступившего в реакцию, много меньше количества YH-свя в системе, концентрации Y_iH и Y_jT можно считать постоянными, то

отношение выходов определится согласно (3)

$$\frac{[XT]}{[XH]} = \frac{k_j^T [Y_j T]}{\sum_{i=1}^{r} k_i^H [Y_i H]}. \qquad (4)$$

Удельная радиоактивность I связана с изотопным составом вещества соотношением

$$I = \gamma \frac{[YT]}{[YH] + [YT]},$$

где γ — коэффициент пропорциональности, зависящий только от конструкции счетчика. Вследствие высокой удельной активности трития замещение H на T по связи Y_jH можно произвести в такой малой мере, чтобы [YT] была много меньше [YH] и соответственно [XT] — много меньше [XH]. Тогда с необходимой в измерениях точностью можно считать

$$I_{XH} = \gamma \frac{[XT]}{[XH]} \quad \text{и} \quad I_{YH} = \gamma \frac{[YT]}{[YH]} \qquad (5)$$

и согласно (4) и (5)

$$I_{XH} = \frac{k_j^T I_{Y_jH} [Y_j H]}{\sum_{i=1}^{r} k_i^H [Y_i H]}. \qquad (6)$$

Уравнение (6) связывает константы скоростей элементарных реакций отрыва атома трития (k_j^T) и атомов водорода (k_i^H) с определяемыми из опыта величинами удельных активностей исследуемого сорта связей системы ($I_{Y_j H}$) и образующегося (I_{XH}) вещества. Это позволяет в зависимости от условий эксперимента определять отношения констант скоростей отрыва атомов трития или водорода различных YT- или YH-связей.

Сопоставление констант скоростей отрыва атомов трития не может количественно характеризовать реакционную способность атомов водорода вследствие большого кинетического изотопного эффекта (k^H / k^T), однако позволяет выявить закономерности влияния строения на реакционную способность элемент-водородных связей органических соединений. Особый интерес представляет сопоставление относительных констант реакций YT-связей, принадлежащих различным соединениям. При этом методика эксперимента может быть значительно упрощена, если использовать тритированные соединения высокой удельной активности. При проведении реакции реагента X в смеси двух веществ: A, меченного по связи j-го сорта, и B немеченого удельная активность образующегося XH

$$I_{XH}^j = \frac{k_j^T I_A \cdot [A]}{[A] \sum_{i=1}^{r} k_i^H n_i + [B] \sum_{l=1}^{p} k_l^H n_l}, \qquad (7)$$

где n — число связей данного сорта.

Если взять меченое вещество A высокой активности и в количестве, настолько меньшем количества B в смеси, чтобы XH, образующимся при реакции X с YH-связями A, можно было пренебречь, то удельная активность XH будет равна

$$I_{XH}^j = \frac{k_j^T I_A [A]}{[B] \sum_{l=1}^{p} k_l^H n_l}. \qquad (8)$$

Проводя реакцию реагента X с рядом бинарных смесей, состоящи из большого избытка одного и того же немеченого вещества B и малы добавок различных веществ, помеченных тритием по исследуемым свя зям YH, получим, поскольку при расчетах по формуле (8) знаменатель в всех случаях одинаков, уравнение для определения отношения констан скоростей реакций связей исследуемых соединений:

$$\ldots : k_j^{\text{T}} : k_{j+1}^{\text{T}} : \ldots = \ldots : \left(\frac{I_{\text{XH}}}{I_{\text{A}}\,[\text{A}]}\right)_j : \left(\frac{I_{\text{XH}}}{I_{\text{A}}\,[\text{A}]}\right)_{j+1} : \ldots \qquad (9$$

Точность результатов, получаемых по уравнениям (6)—(9), в значительно степени определяется характером реагента, отрывающего водород. Необ ходимо, чтобы соединение XH легко отделялось от остальных соединени и могло быть точно проанализировано на содержание трития. Этим требо ваниям хорошо удовлетворяют метильные и этильные радикалы, некото рые радикалы со свободной валентностью на кислороде и др.

Используя вышеописанную схему, мы измерили величины относи тельных констант скоростей отрыва атомов трития свободным метильны радикалом для всех сортов связей *н*-гептана в качестве примера нормал ного парафинового углеводорода. Отношение скоростей отрыва водо рода различных связей нормальных углеводородов ранее определял сравнением суммарных скоростей реакций различных радикалов с р дом гомологов [1] или по составу изомерных продуктов сложных реа ций [5—9].

Генерирование метильных радикалов производилось путем термич ского распада перекиси ацетила. Проводя этот распад в среде гептана пометками отдельно в 1, 2, 3 и 4-м положениях и измеряя удельную ради активность образующегося метана, получаем согласно (9) отношение ко стант скоростей отрыва трития:

$$k_1^{\text{T}} : k_2^{\text{T}} : k_3^{\text{T}} : k_4^{\text{T}} = \left(\frac{I_{\text{м}}}{I_{\text{г}}}\right)_1 : \left(\frac{I_{\text{м}}}{I_{\text{г}}}\right)_2 : \left(\frac{I_{\text{м}}}{I_{\text{г}}}\right)_3 : \left(\frac{I_{\text{м}}}{I_{\text{г}}}\right)_4 . \qquad (1$$

При распаде перекиси ацетила в углеводородной среде образуются толь три газообразных продукта CH_4, C_2H_6 и CO_2 [10, 11] по реакциям:

$$(CH_3COO)_2 \rightarrow 2CH_3COO\cdot \rightarrow 2CH_3\cdot + 2CO_2\cdot;$$

$$CH_3\cdot + RH \rightarrow CH_4 + R\cdot; \qquad ($$

$$2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6. \qquad (1$$

Метан можно отделить, вымораживая остальные продукты при темпер туре жидкого азота.

Экспериментальная часть

Методика. Перекись ацетила приготовлялась из уксусного ангидрида и рекиси бария [12]. Растворы в гептане содержали 0,015—0,020 *М* перекиси. Раств перекиси ацетила в меченом гептане наливался в ампулу (рис. 1) через воронку *В*. раствора удаляли воздух, для чего ампулу шлифом *Б* присоединяли к вакуумной стеме и откачивали при одновременном охлаждении раствора в смеси ацетон — тв дая CO_2 до 10^{-4} *мм* рт. ст. Затем кран *А* перекрывали, раствор размораживали и за вновь охлаждали до —80° и откачивали. Эта процедура повторялась трижды, по чего ампула запаивалась под вакуумом при охлаждении жидким азотом.

Разложение перекиси производили, нагревая ампулу в термостате, температу которого поддерживалась с точностью $\pm$ 0,05°. Затем ампулу охлаждали в холод воде и шлифом *Г* присоединяли к установке (рис. 2). Вся система откачивалась 10^{-4} *мм* рт. ст., после чего перемычка ампулы разбивалась бойком при помощи леноида *2*. Гептан, жидкие продукты реакции, CO_2 и C_2H_6 перемораживались в лову ку *3*, охлаждаемую жидким азотом, а метан ртутным диффузионным насосом *5* и сосом Теплера *6* перекачивался через ловушку *4* и змеевик *7*, охлаждаемые жидким а том в счетчик внутреннего наполнения Гейгера — Мюллера *9*.

Давление метана в счетчике измерялось по манометру *10* катетометром с точностью [д]о 10^{-3} *мм* рт. ст. и приводилось к 20° С. При измерении вводили поправку на высоту [м]енисков в обоих коленах манометра. После этого закрывали кран счетчика, отка[ч]ивали коммуникации и дополнительно вводили в счетчик бутан для получения само[га]сящейся смеси. Смесь оставляли в счетчике для перемешивания на 6—8 час., затем [в]ыдерживали около 1 часа под напряжением для до[с]тижения стабильного состояния нити анода и изме[ря]ли активность метана при помощи стандартной из[м]ерительной аппаратуры.

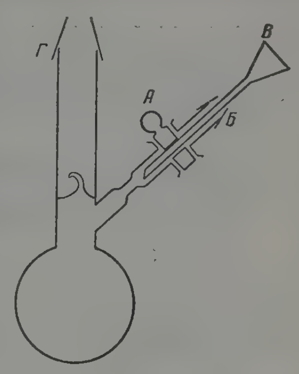


Рис. 1. Ампула для разложения перекиси в *н*-гептане

Активность тритированных гептанов определялась [в] том же счетчике. Для этого исходные образцы раз[ба]вляли в 20—40 раз неактивным гептаном, помещали [в] палец *11* и после откачки из него воздуха (при этом [ге]птан охлаждался смесью ацетон — твердая углеки[сл]ота) пары углеводорода вводили в счетчик. Во избе[ж]ание адсорбции углеводорода на стенках измерени[е п]роизводилось при относительных давлениях паров [p]/$p_{насыщ}$), меньших 0,05. Отсутствие влияния ад[со]рбции проверялось по постоянству удельной актив[но]сти углеводорода при ряде давлений его паров в счет[чи]ке.

С и н т е з г е п т а н о в, м е ч е н н ы х т р и[т]и е м. Все исходные, промежуточные и конечные ве[щ]ества подвергались после химической очистки пере[го]нке на колонке четкой ректификации. Энантовая кис[ло]та («х. ч.») превращена в этиловый эфир с т. кип. [18]4,5—185,5° при 736 *мм* рт. ст. ([13],188,5° при 760 *мм* [рт]. ст.), который восстановлен до гептанола-1.

Действием *н*-бромистого бутила (т. кип. 99,5° при 728 *мм* рт. ст.) на натрийацето[ук]сусный эфир получен этиловый эфир α-ацетилкапроновой кислоты с т. кип. 114—[11]7° при 16 *мм* рт. ст. [14], который действием ортофосфорной кислоты [15] был под[ве]ргнут кетонному гидролизу до гептанона-2 (т. кип. 147° при 733 *мм* рт. ст.). Гепта[но]н-2 алюмогидридом лития восстановлен до гептанола-2.

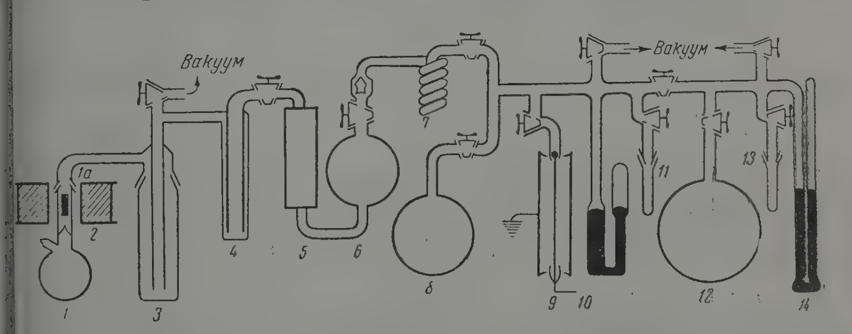


Рис. 2. Установка для разделения продуктов реакции и определения удельной активности метана и гептана

н-Пропиловый спирт, чистый, т. кип. 96,8° при 748 *мм* рт. ст ([16] 97,2° при [760] *мм* рт. ст.), n_D^{20}1,3855, $n_D^{23,6}$1,3842 ([17] $n_D^{23,6}$ 1,3840) окислен хромовой смесью [до] пропионового альдегида (т. кип. 48—50° при 745 *мм* рт. ст.). Из 1-бромбутана [и п]ропионового альдегида магнийорганическим синтезом получен гептанол-3.

Из бромистого пропила, т. кип. 69,6° при 737 *мм* рт. ст. ([16] 71,0° при 760 *мм* рт. [ст.]) и этилформиата, т. кип. 52,9—53,2° при 745 *мм* ([16] 54,15° при 760 *мм* рт. ст.) [маг]нийорганическим синтезом получен гептанол-4.

Гептанолы действием газообразного HBr [18] превращены в соответствующие бром[геп]таны. Свойства спиртов и бромидов приведены в табл. 1. Пометка тритием произво[дил]ась путем разложения магнийорганических соединений соответствующих броми[дов] тритиевой водой.

Эталонный *н*-гептан был перегнан с дефлегматором, обработан многократно [...]-ным олеумом, концентрированной серной кислотой, прокипячен с раствором [KM]nO_4 и разогнан на колонке четкой ректификации.

Выше приведенные формулы справедливы, если метан образуется толь[ко] при реакции CH_3-радикалов с гептаном, а метаном, образующимся при [вза]имодействии с продуктами реакции и перекисью ацетила, можно пре-

Таблица 1

Соединение	Температура кипения, °С		n_D^{20}	
	получено	литер. [19—21]	получено	литер. [19—21]
Гептанол-1	174,5—174,7/747 *мм*	175,9/759,5 *мм*		
Гептанол-2	157,5/734 *мм*	157,8/740,5 *мм*	1,4214	1,4210
Гептанол-3	65,5/20 *мм*	65,8/20 *мм*	1,4221	1,4222
Гептанол-4	65,0/17 *мм*	63,8/16 *мм*	1,4200	1,4205 1,4199
1-Бромгептан	70,5/19 *мм*	70,6/19 *мм*	1,4507	1,45052
2-Бромгептан	66—67/24 *мм*	66,2/24 *мм*	1,4476	1,4476
3-Бромгептан	61,5/17 *мм*	62,0/18 *мм*	1.4505	1,4503
4-Бромгептан	60—61/18 *мм*	60/18 *мм*	1,4499	1,4507 1,4495
н-Гептан	97,5/745 *мм*	98,4/760 *мм*	1,3879	1,3876

небречь. Независимость удельной активности метана от глубины, к это видно из данных табл. 2, показывает, что в пределах точности экс римента побочными реакциями образования метана можно пренебреч

Таблица 2

Гептан-*t*	Температура опыта, °С	Глубина распада перекиси, %	Число опытов	Удельная активность метана, *имп/мин·мм*
Гептан-2-*t*	85,0	20	3	208±2
		80	3	214±2
Гептан-3-*t*	75,0	20	1	44±1
		63	1	42,5±0,7

Результаты опытов* с гептанами-1-, -2-, -3- и -4-*t* при 55—85° при дены в табл. 3.

Таблица

°С	Гептан-*t*	Уд. активн. гептана $I_г$: импульсы / мин. *мм* давления в счетчике	Уд. активн. метана $I_м$: импульсы / мин. *мм* давления в счетчике	$I_м/I_г$ среднее	k_i^T/k_2^T
85,0	-1-	85100±3000	40,6; 35,7	0,45 (1±0,06)	0,103±0,
	-2-	48500±600	212,1; 209,0; 211,1	4,35 (1±0,016)	1
	-3-	11230±260	48,5; 48,4; 48,3	4,31 (1±0,028)	0,99±0,
75,0	-3-	11230±260	44; 42	3,85 (1±0,03)	—
70,0	-1-	85100±3000	28,4; 29,0	0,337 (1±0,04)	0,098±0,
	-2-	48500±600	166,0; 167,7; 164,3	3,43 (1±0,014)	1
	-3-	11230±260	39,8; 41,0	3,60 (1±0,03)	1,05±0,
65,0	-3-	11230±260	37; 36; 36	3,23 (1±0,02)	—
55,0	-1-	85100±3000	20,6; 18,4; 17,9	0,223 (1±0,05)	0,081±0,
	-2-	48500±600	133; 139; 128	2,74 (1±0,025)	1
	-3-	11230±260	31,6; 32,4	2,85 (1±0,035)	1,04±0,
	-4-	21000±600	62,3; 58,5; 59,8	2,86 (1±0,04)	1,04±0,

В последнем столбце даны средние величины отношений конста скоростей, вычисленные по формуле (10), при этом константа скоро реакции метильного радикала с СТ-связью гептана-2-*t* была принята единицу. Согласно (6), для логарифма отношения удельной активно метана $I_м$ и гептана $I_г$ имеем

$$\lg \frac{I_м}{I_г} = \lg \frac{k_j^{T}}{k_\sigma^{H}} = \lg \frac{A_j^{T}}{A_\sigma^{H}} - (E_j^{T} - E_\sigma^{H}) \frac{0,2186}{T}, \quad (…$$

* В опытах с гептанами-2 и -3-*t* принимала участие О. Б. Месинева.

де A_σ^H и E_σ^H — предэкспоненциальный фактор и эффективная энергия ктивации суммарной константы

$$k_\sigma^H = \sum_{i=1}^{4} n_i k_i^H \qquad (12)$$

еакции $CH_3\cdot$ с CH-связями *н*-гептана. Как видно из рис. 3 и 4, зависимость lg $(I_М / I_Г)$ от обратной температуры для гептанов-1-, -2- и -3-*t* инейна, что позволяет найти величины A_j^T / A_σ^H и $E_j^T - E_\sigma^H$. Значения тих величин и их погрешности, вычисленные методом наименьших квадратов по исходным неусредненным экспериментальным результатам, приедены в табл. 4, в которой даны также отношения предэкспонентов и азности энергий активации по сравнению с константой скорости k_2^T.

Таблица 4

Углеводород	$\lg \frac{A_j^T}{A_\sigma^H}$	$E_j^T - E_\sigma^H$, *кал/моль*	$\lg \frac{A_j^T}{A_2^T}$	$E_j^T - E_2^T$, *кал/моль*
Гептан-1-*t*	$-0{,}22\pm0{,}29$	5120 ± 460	$-0{,}02\pm0{,}30$	1570 ± 480
Гептан-2-*t*	$-0{,}20\pm0{,}07$	3550 ± 110	—	—
Гептан-3-*t*	$-0{,}36\pm0{,}09$	3280 ± 150	$0{,}16\pm0{,}11$	270 ± 190

Так как ошибки отношений предэкспонентов и разностей энергий акивации не независимы, можно показать, что при максимально допустиой разности энергий активаций $E_2 - E_3$ абсолютные величины констант оростей реакции $CH_3\cdot$ с CT-связями во втором и третьем положении бут практически (в пределах различия не лее 10%) одинаковы в интервале темпетур 35—145°. Если взять среднюю веичину $E_2 - E_3$ и соответствующее ей знание A_3/A_2, то равенство сохранится в нтервале 10—220°.

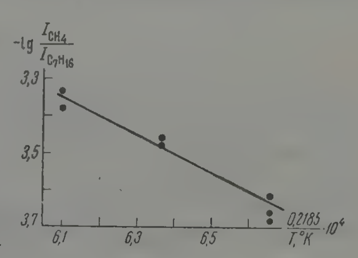


Рис. 3. Зависимость логарифма отношения удельной активности метана к удельной активности гептана-1-*t* $[\lg(I_М/I_Г)]$ от температуры

С этим результатом согласуются дане Азингера [5—7], Бентона [8] и А.Н. ашкирова [9], которые нашли при хлорировании, сульфохлорировании, сульфоислении и окислении молекулярным слородом нормальных парафинов, что е вторичные CH-связи в этих радикальх реакциях практически одинаково акционноспособны. Стиси, Бечард и ютман-Диккенсон [2], сравнивая скости реакции с $CH_3\cdot$ ряда *н*-C_nH_{2n+2} в зовой фазе, также нашли, что, начиная с *н*-бутана и выше, у всех рмальных углеводородов вторичные CH-связи обладают одинакоми константами скорости отрыва H-атома метильными радикалами, при этом разность энергий активации реакций с первичными и вторичми CH-связями равна 1,8 *ккал*, а энергии активации реакций со всеми оричными CH-связями одинаковы с точностью до 300—400 *кал/моль*.

Согласно правилу Поляни — Семенова [23] разность энергий активаи однотипных реакций с одним и тем же радикалом пропорциональна зности тепловых эффектов этих реакций $\Delta E = \alpha \Delta Q$. Для реакций отва H-атомов метильным радикалом от углеводорода, согласно В. В. Воодскому [24], α равно 0,27. ΔQ находим, рассчитав энергии диссоциаи связей по полуэмпирической формуле В. И. Веденеева [25]. Получа $\Delta E_{1,2} = 1070$ *кал/моль*, $\Delta E_{2,3} = 410$ *кал/моль* и $\Delta E_{3,4} = 100$ *кал/моль*.

Расчетная величина разности энергий активации реакций углерод-вод родных связей в первом и втором положениях $\Delta E_{1,2}$ заметно меньше зн чений, полученных в настоящей работе и в работе Стиси.

Рассчитанное значение $\Delta E_{2,3}$ находится на пределе точности этой в личины для СТ-связей, определенной нами, и для СН-связей, полученно Стиси.

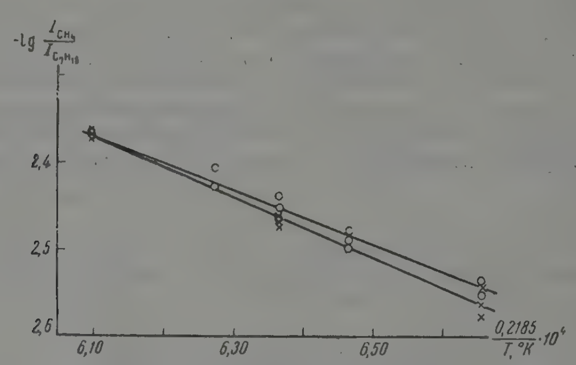


Рис. 4. Зависимость логарифмов отношений удельных активностей метана к удельным активностям: x — гептана-2-t; o — гептана-3-t от температуры

Знание относительных констант реакций для всех связей $н$-гептана п зволяет рассчитать по нашим данным среднюю величину изотопного э фекта. Согласно (6) и (12)

$$(I_{\text{м}} / I_{\text{г}})_i = k_i^{\text{T}} / k_\sigma^{\text{H}} \quad (1$$

Вторичные СТ-, а следовательно, и СН-связи, имеют практически один ковую реакционную способность. Первичные СТ-связи в 10—12 раз м нее реакционноспособны, чем вторичные. Близкое соотношение долж быть и для связей СН, что подтверждается данными Стиси, согласно к торому для 55—85° С $k^{\text{H}}_{\text{втор}}/k^{\text{H}}_{\text{перв}}$ равно 12—14. Заменяя в выражен (12) $k^{\text{H}}_{\text{перв}} = 1/12\, k^{\text{H}}_{\text{втор}}$, получаем $k^{\text{H}}_\sigma = 10{,}5\ k^{\text{H}}_{\text{втор}}$. Тогда

$$\left(\frac{k^{\text{H}}}{k^{\text{T}}}\right)_{\substack{\text{втор}\\ \text{сред}}} = \frac{A^{\text{H}}_{\text{втор}}}{10{,}5 A^{\text{T}}_{\text{втор}}}\, e^{\left(E^{\text{T}}_{\text{втор}} - E^{\text{H}}_{\text{втор}}\right)/RT}.$$

Используя для расчета одновременно все значения $I_{\text{м}}/I_{\text{г}}$, полученн с гептанами-2-,-3- и -4-t, или беря средние значения отношений предэ понентов и разностей энергий активаций для связей во втором и трет положении (см. табл. 4), получаем совпадающий результат

$$(k^{\text{H}} / k^{\text{T}})_{\substack{\text{втор}\\ \text{сред}}} = 0{,}20 e^{3400/RT}.$$

Найденное значение совпадает с величиной кинетического изотопн эффекта для циклогептана-t [26].

Выводы

1. Показана возможность использования трития, и выведены фор лы для определения отношения констант скоростей отрыва атомов во рода (трития) элемент-водородных связей одного и различных орга ческих соединений.

2. Определены относительные константы отрыва свободным метильным адикалом атомов трития в 1, 2, 3 и 4-ом положениях *н*-гептана при 85—5°.

3. Показано, что все вторичные СТ-связи *н*-гептана имеют в интервале)—220° практически одинаковую реакционноспособность. Первичные Т-связи в 10—12 раз (85—55°) менее реакционноспособны, чем вторичые.

4. Определена величина водород — тритий кинетического изотопного ффекта реакции метильного радикала со вторичными связями *н*-гептана.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 15.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

. E. W. R. Steacie, Atomic and free radical reactions, 2 ed., N. Y., 1954.
. K. B. Wiberg, Chem. Rev., 55, 713, 1955.
. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд-во АН СССР, М., 1956.
. А. И. Бродский, Химия изотопов, 2-е изд., 1957.
. F. Asinger, Ber., 77B, 191, 1944; Chem. Abstrs, 39, 3252, 1945.
. F. Asinger, Ber., 75B, 668, 1942; Chem. Abstrs, 36, 6136, 1942.
. F. Asinger, G. Geiseler, H. Eckoldt, Ber., 89, 1037, 1956.
. J. L. Benton, M. M. Wirth, Nature, 171, 269, 1953.
. А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова, Т. П. Андреева, Докл. АН СССР, 119, 705, 1958.
. M. Levy, M. Steinberg, M. Szwarc, J. Amer. Soc., Chem. 76, 5978, 1954.
. M. Levy, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5981, 1954.
. C. Price, H. Morita, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3686, 1953.
. R. Bilterys, J. Gisseleire, Bull., Soc. chim. belges, 44, 567, 1935.
. Синтезы органических препаратов, т. I, стр. 544, М., 1949.
. W. M. Dehn, K. E. Jackson, J. Amer. Chem. Soc., 55, 4284, 1933.
. J. Timmerman, Physico-chemical constants of pure organic compounds, N. Y., 1950.
. W. J. G. Beynon, Philos. Mag., (7), 31, 1, 1941.
. Ruhoff, Burnett, Reid, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2784, 1934.
. M. L. Sherrill, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1982, 1930.
. R. T. Dillon, H. J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc., 50, 1711, 1928.
. A. F. Forziati, A. R. Glasgow, Jr., C. B. Willingham, F. D. Rossini, J. Research Nat. Bur. Standards, 36, 129, 1946.
. A. F. Trotman-Dickenson, J. R. Birchard, E. R. W. Steacie, J. Chem. Phys., 19, 163, 1951.
. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, 2-е изд., Изд-во АН СССР, М., 1958.
. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 79, 993, 1951.
. В. И. Веденеев, Докл. АН СССР, 114, 571, 1957.
. В. Л. Антоновский, И. В. Березин, Научн. докл. высш. школы, Химия и химическая технология, 1, 731, 1958.

THE APPLICATION OF TRITIUM IN DETERMINING THE RELATIVE RATE CONSTANTS OF CLEVAGE OF ORGANIC HYDROGEN. THE REACTIVITY OF THE HYDROGEN-CARBON BONDS OF N-HEPTANE

V. L. Antonovskiĭ, I. V. Berezin (Moscow)

Summary

The possibility of using tritium has been shown and formulas have been derived for ermining the ratios of the rate constants of removal of hydrogen (tritium) from element-rogen bonds of a single or different organic compounds.

With the aid of this method the relative rate constants of the removal by a free me- radical of a tritium atom from the 1,2 and 3 positions of n-heptane over temperatures ging from 55—85° C and the 4 position at 55° C have been determined. The results w that for secondary C—T bonds over the temperature range 10—220° the rate con-its differ by not more than 10%. The primary C—T bonds at 55—85° react about 11 es slower than the secondary.

The value of the hydrogen-tritium kinetic isotopic effect for the secondary bonds k^{T} equals 0.20 exp 3400/*RT*, which coincides with the isotopic effect for cycloheptane.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ХЛОРИДОВ СТРОНЦИЯ, БАРИЯ И СВИНЦ С ПАРАМИ БРОМА

В. А. Хромова

Взаимодействие твердых хлоридов с бромом относится к типу мало из ченных топохимических реакций замещения. Наиболее известные реа ции данного типа (восстановление окислов металлов газообразными вс становителями) получили в работах разных авторов различное толков ние, что объясняется отсутствием единой теории топохимических реакц замещения. Для разработки же последней в литературе имеется недост точно экспериментального материала.

Учитывая это, автор предпринял попытку изучить кинетику мало и вестного процесса взаимодействия твердых хлоридов с бромом.

Еще А. Л. Потылицин [1—3] установил, что при температурах вы 200° происходит вытеснение хлора бромом из хлоридов кальция, стро ция, бария, свинца и других элементов, и показал, что в указанных сист мах устанавливается динамическое равновесие. Количественные соотн шения веществ в равновесной смеси зависят от температуры и мас брома, введенного в систему. А.Л. Потылицин исследовал со стороны равн весия реакции в указанных системах преимущественно при высоких те пературах (400—500°) и эквивалентных количествах брома, создающ в реакционной системе значительную упругость его паров.

Цель данной работы — выявить наличие взаимодействия хлорид стронция, бария и свинца с парами брома при малых парциальных давл ниях последнего и более низких температурах (250, 300 и 350°) и те зак номерности, которым подчиняется процесс бромирования в этих условия

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были избраны хлориды стронци бария и свинца, обладающие малой упругостью паров. При изучении р акций бромирования указанных хлоридов использовалась та же методи исследования, что и в работе [4], с той лишь разницей, что в системах хлоридом свинца после удаления брома из реакционного сосуда прон дилось продувание азотом вместо воздуха. Изменение веса твердого в щества регистрировалось при помощи пружинных кварцевых весов, также при изучении каждой системы анализ твердого продукта реакц проводился потенциометрически.

Проведенное исследование показало, что при температурах 250, 3 и 350° при малых парциальных давлениях паров брома (35—76 *мм* рт. с имеет место химическое взаимодействие твердых хлоридов стронция, б рия и свинца с парами брома, приводящее в конечном итоге к частично вытеснению хлора бромом. Потенциометрическим титрованием устано лено для всех систем, что суммарная концентрация хлор- и бром-ион в продукте реакции эквивалентна концентрации хлор-иона в навеске и ходного хлорида.

При всех изученных температурах реакция начинается с момен впуска брома. Меньшую активность по отношению к брому при данн условиях проявил $SrCl_2$, большую — $BaCl_2$, наивысшую — $PbCl_2$. С

вательно, реакционная способность хлорида по отношению к брому тем ше, чем больше атомный вес металла хлорида. Ход процесса бромирония представлен на рис. 1 и 2.

Кроме природы исходных хлоридов на процесс бромирования оказыет влияние температура: скорости реакций и проценты превращения оридов в бромиды имеют при 350° более высокие значения, чем при 300°, видно из данных табл. 1.

Константы скоростей реакций k ссчитывались по хорошо удовлетряющему опытным данным уравнею:

$$k = x / \sqrt{t},$$

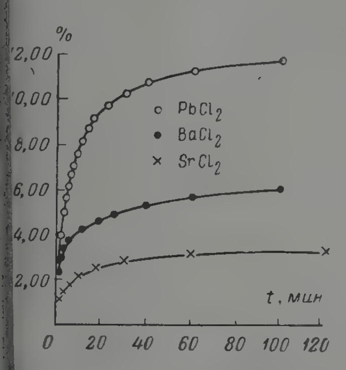


Рис. 1. Превращение хлоридов в ромиды при 300°: *1*— $PbCl_2$; *2*— $BaCl_2$; *3* — $SrCl_2$

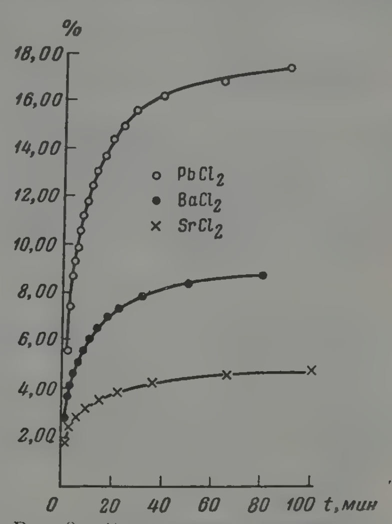


Рис. 2. Превращение хлоридов в бромиды при 350°; нумерация та же, что на рис. 1

— x количество хлорида, превращенное в бромид ко времени t. В одной ой же системе они возрастают с повышением температуры, а в разных темах при одной и той же температуре от $SrCl_2$ к $PbCl_2$, т. е. с повышеи атомного веса металла хлорида.

Таблица 1

Хлорид	Атомный вес металла	Константа скорости реакции k		% превращения хлорида в бромид	
		300°	350°	300°	350°
$SrCl_2$	87,6	0,634	0,978	3,57	4,99
$BaCl_2$	137,4	1,333	1,898	6,14	8,90
$PbCl_2$	207,2	2,411	3,832	11,80	17,51

рафически зависимость констант скоростей реакций от атомных векатионов хлоридов изображается параболами, не проходящими через ло координат (рис. 3). Эти параболы могут быть представлены уравем:

$$k = bA^2 + C, \tag{1}$$

A — атомный вес металла, b и C — постоянные величины.

азница в величинах k (табл. 2), вычисленных по вышеприведенной уле, и экспериментальных составляет от 5,4 до —9%.

остоянные b и C рассчитаны из опытных данных по методу наименьсредней ошибки. Величина их, одинаковая для всех изученных сисзависит от температуры. С повышением температуры от 300 до 350° танты b и C увеличиваются в 1,5 раза. Это увеличение имеет тот же док, как и температурный коэффициент изученных реакций. Послед-

Таблица

Хлорид	A^2 катиона	$b = 6\cdot10^{-5}$ k_{300} экспер.	вычисл.	$C = 0,154$ Δ	% откл.	$b = 9\cdot10^{-5}$ k_{350} экспер.	вычисл.	$C = 0,2$ Δ	от
$SrCl_2$	7673,76	0,634	0,615	0,019	+3,0	0,978	0,925	0,053	+
$BaCl_2$	18878,76	1,333	1,286	0,047	+3,5	1,898	1,932	0,034	—
$PbCl_2$	42931,84	2,411	2,730	0,219	—9,1	3,832	4,097	2,265	—

ний рассчитывался по формуле $k_t = \sqrt[5]{k_{350}/k_{300}}$ и в среднем оказался р ным 1,1. Такое совпадение указанных величин говорит об определен роли диффузионных факторов в реакции бромирования. Хлориды стр ция, бария и свинца начинают реагировать с бромом с момента соприк новения даже при самой низкой из изученных температур, т. е. при 25

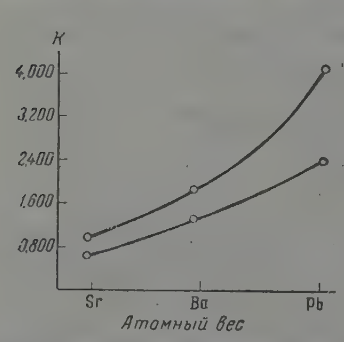


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции от величины атомного веса катиона при 350°

Реакции во всех системах начинаю с максимальной скоростью, затем первые же минуты скорость проце взаимодействия уменьшается и при тем быстрее, чем выше температ опыта. Это представлено графика процент превращения — время (ри и 2). Резкий спад скоростей реакци первые минуты взаимодействия во в системах связан с торможением п цесса бромирования, которое объясн ся тем, что, во-первых, на поверхно исходных кристаллов хлоридов об зуется пленка продукта реакции — б мида, которая по Л. Д. Данкову [5] ладает хорошими защитными свойс ми, так как отношения объема бро да к объему хлорида для систем с тионами: Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} соответстве равны 1,16; 1,15; 1,13, во-вторых, благодаря наличию защитной пле затрудняется диффузия брома к поверхности непрореагировавшего х рида, а также выход вытесненного хлора в объем. Последнее обстоятель способствует обратимости реакции и тем самым уменьшению наблюдае скорости суммарного процесса.

Резкое уменьшение скоростей реакций в первые минуты при высс температурах объясняется тем, что в этих условиях быстрее образу защитная пленка, и процесс переходит постепенно из области кинетиче в диффузионную.

Увеличение скорости реакции и процента превращения с повышен парциального давления паров брома подтверждает правильность вы занного предположения. Установлено, что изменение p_{Br_2} в узком ин вале на характер кинетических кривых не влияет. Зависимость проц превращения хлорида в бромид от p_{Br_2} может быть выражена эмп ческой формулой

$$x = ap_{Br_2},$$

где x — процент превращения хлорида в бромид, a — коэффициент порциональности.

Графически эта зависимость представлена на рис. 4. Коэффицие являющийся тангенсом угла наклона прямой, характеризует активн хлорида по отношению к брому. Значения a при 350° для хлоридов ст ция, бария и свинца соответственно равны: 0,110; 0,194; 0,385. Вели

эффициента a увеличивается с ростом атомного веса металла, входяще- в хлорид. При p_{Br_2}, большем чем 50 *мм* рт. ст., опытный процент пре- ащения отстает от вычисленного по найденной формуле тем больше, чем ьше p_{Br_2}.

Сопоставляя вышесказанное о влиянии p_{Br_2} на кинетику процесса бро- рования, можно прийти к заключению, что это влияние связано с явле- ями диффузии, а, следовательно, постоянные b и C в найденном авто- уравнении, выражающем зависимость константы скорости реакции величины атомного веса катиона орида, имеют определенную связь диффузионными процессами и пар- льным давлением паров брома.

С целью выявления диффузион- факторов в изученных реакциях веден анализ опытных данных помощи обобщенного уравнения окинетики Ерофеева, примененно- форме, предложенной П. И. Бель- ичем [6], и уравнения Дроздова и иняна [7]. Величина показателя 6] оказалась для систем с $SrCl_2$ и Cl_2 равной 0,55, а для системы с Cl_2 она равна 0,52. Коэффициент β также имеет различную величи- а именно: для первых двух систем равен 0,44, а для $PbCl_2$, β = 0,46.

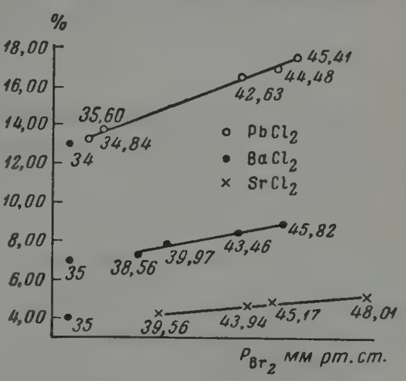


Рис. 4. Зависимость процента превращения хлорида в бромид от давления паров брома при 350°: *а* — $PbCl_2$; *б* — $BaCl_2$; *в* — $SrCl_2$

нные анализа свидетельствуют о том, что процесс бромирования хло- ов начинается в кинетической области, затем переходит в диффузионно- етическую и, наконец, в диффузионную. Этот переход связан, как бы- показано ранее, с уменьшением скорости диффузии газообразных реа- тов системы через пленку бромида, а также с обратимостью реакции.

Автор приносит глубокую благодарность проф. А. П. Бунтину за цен- советы, использованные при выполнении данной работы.

Выводы

1. Доказано, что при температурах 250, 300 и 350° и парциальных лениях паров брома, превышающих 35 *мм* рт. ст., происходит частич- превращение хлоридов стронция, бария и свинца в соответствующие миды.

2. Показано, что скорость реакции при превращении хлоридов выше- ечисленных металлов в бромиды зависит от величины атомного веса иона, содержащегося в хлориде, и, по-видимому, от условий равнове-

3. Показано, что зависимость константы скорости реакции от величи- атомного веса катиона может быть выражена эмпирической формулой

4. Показано влияние температуры на ход и результаты процесса бро- ования твердых хлоридов.

5. Показано, что имеет место зависимость процента превращения хло- а в бромид от p_{Br_2}, которая в узком интервале парциальных давлений ов брома может быть выражена эмпирической формулой (2).

6. Проведен анализ экспериментальных данных при помощи двух ки- ческих уравнений.

Красноярский педагогический институт

Поступила 15.VIII.58

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Потылицин, ЖРФ-ХО, **6**, 274, 1874.
2. А. Л. Потылицин, ЖРФ-ХО, 8, 193, 1876.
3. А. Л. Потылицин, ЖРФ-ХО, **11**, 413, 1879.
4. А. П. Бунтин и В. А. Хромова, Уч. зап. Томск. ун-та, Вопросы хи
29, 7, 1959.
5. П. Д. Данков, Изв. АН СССР, № 5—6, 1250, 1938.
6. П. И. Белькевич, Изв. АН БССР, № 3, 145, 1950.
7. А. Л. Ротинян, Ж. прикл. химии, **21**, 802, 1948.

REACTION KINETICS OF STRONTIUM, BORIUM AND LEAD CHLORIDES W BROMINE VAPOR

V. A. Khromova *(Krasnoyarsk)*

Summary

A study has been made of the interaction of solid strontium, barium and lead chlo with bromine and it has been found that at 250, 300 and 350° and low bromine pressures, partial conversion of the chlorides to the respective bromides takes plac

The rate of the bromination process depends upon the atomic weight of the ch cation, the temperature and probably upon the equilibrium conditions.

The temperature coefficient of reaction rate for all the systems is on an average to 1.1.

The dependence of the rate constant of reaction K on the atomic weight of the c A may be expressed by the empirical formula: $K = bA^2 + C$, where b and C are cons of equal value for all the systems.

An empirical expression $X = a\ P_{Br_2}$ has been found, expressing the depende the percentage conversion X of the chloride to the bromide upon the bromine vapor sure P_{Br_2} over the pressure range 35—100 mm Hg. The value of a increases with in in the atomic weight of the chloride cation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ГОРЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ. II

З. И. Фур

В предыдущей статье [1] предложена физическая модель релаксационого механизма распространения горения и приведено уравнение для скорости распространения горения. Здесь мы рассмотрим влияние давления начальной температуры на скорость распространения горения, а также екоторые особенности процесса воспламенения.

З а в и с и м о с т ь с к о р о с т и р а с п р о с т р а н е н и я г о-е н и я о т д а в л е н и я. Для того чтобы скорость распространения рения зависела от давления, необходимо, чтобы от него зависели какие- параметры в уравнении (2) статьи [1]. Такими параметрами могут быть лько температуры $T_в$ и $T_г$, причем первая из них не может сильно завить от давления. Поэтому причину зависимости скорости распространения рения от давления следует искать главным образом в зависимости $T_г$ давления.

Наиболее просто представить эту связь так, как это изображено на с. 1. При давлении P_1 распределение температуры показано сплошной нией. При большем давлении P_2 газовая фаза и, соответственно, реаконный слой должны стать тоньше. Вследствие уменьшения толщины пловое сопротивление газовой фазы должно уменьшиться, в то время к у конденсированной фазы оно остается неизменным (поскольку всег- прогревается до температуры воспламенения один элементарный слой). о должно привести к перераспределению температуры между газовой конденсированной фазами в сторону увеличения перепада температуры последней, и поэтому должно установиться распределение, примерно казанное пунктирной линией. Следовательно, при повышении давления P_1 до P_2 температура на поверхности раздела реакционного слоя и конисированной фазы должна возрасти от $T_{г_1}$ до $T_{г_2}$.

Описанное изменение температуры $T_г$ с изменением давления возможно шь до тех пор, пока $T_г$ меньше температуры испарения. Как только эта пература будет достигнута, дальнейшее увеличение давления переста- влиять на $T_г$, но будет влиять на толщину прогреваемого слоя, так к последняя будет уменьшаться за счет испарения и тем больше, чем ше давление. Это будет, как указывалось, переходным режимом между рением по описанной выше схеме [1] и схемой Я. Б. Зельдовича. При таточном давлении горение полностью перейдет в режим по схеме Б. Зельдовича.

Для установления количественной связи между $T_г$ и давлением нужно ользовать какие-то известные соотношения, пригодные в случае опиной картины явлений. Однако это оказалось затруднительным и было верено предположение, что температура $T_г$ газообразных продуктов кции в реакционном слое связана с давлением уравнением Пуассона. инимая такую связь, мы должны допустить, что тепло, выделяющееся первичной реакции, передается продуктам этой реакции при постоян- объеме и давлении, большем внешнего, и лишь потом продукты реии расширяются до давления, равного внешнему. В противном случае, при изобарном образовании и сгорании газообразных продуктов, урав-

нение Пуассона не применимо, так как температура продуктов не завис от давления. Это предположение дало возможность получить уравнен для зависимости скорости распространения горения от давления, хор шо совпадающее во многих случаях с опытными данными.

Пока не удалось предложить гипотезу о таком механизме превращен конденсированной фазы в газовую, при котором могло бы иметь мес указанное расширение продуктов реакции. Поэтому и гипотеза о завис мости температуры продуктов от да ления является физически необосн ванной *, а полученные уравнен эмпирическими. Возможно, что эт уравнениям соответствует какое- иное физическое содержание (напр мер, по рис. 1), остающееся пока н известным.

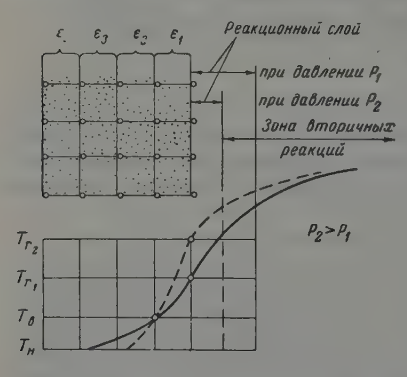


Рис. 1. Схема влияния давления на скорость распространения горения

В дальнейшем мы будем для удо ства изложения говорить о завис мости температуры $T_г$ от давлени понимая под этим некий неизвестн физический процесс или компле процессов, математически экви лентный связи температуры с давл нием по уравнению Пуассона. П этом все операции с температурой давлением являются чисто формал ными.

Кроме того, будем предполагать процесс горения адиабатным и пр дукты горения, обладающими свойствами идеального газа, что собствен вытекает из предположения о справедливости уравнения Пуассона.

При этих условиях из формулы (3) статьи [1] получаем

$$\frac{u_1}{u_0} = C\left\{A\left[\left(\frac{P_1+\Delta P_1}{P_0+\Delta P_0}\right)^{\nu} - 1\right] + B\right\};$$

$$C = \frac{T_{в0} - T_н + \frac{\eta}{c} + \frac{4\omega}{c\gamma d}}{T_{в1} - T_н + \frac{\eta}{c} + \frac{4\omega}{c\gamma d}}; \quad A = \frac{T_{г0} + 273}{T_{г0} - 0{,}4T_{в0} - 0{,}6T_н};$$

$$B = \frac{T_{г0} - 0{,}4T_{в1} - 0{,}6T_н}{T_{г0} - 0{,}4T_{в0} - 0{,}6T_н}; \quad \nu = \frac{C_p - C_v}{C_p},$$

где u_0 и u_1 — скорость распространения горения при давлениях P_0 и соответственно; ΔP_0 и ΔP_1 — разности между давлением в реакционн слое и внешним давлением (падение давления в газоотводном кана которые будем именовать дополнительным давлением (для не очень т ных расчетов $\Delta P_0 \approx \Delta P_1$); $T_{г0}$ — температура $T_г$ при давлении P_0; $T_в$ $T_{в1}$ — температура воспламенения при давлениях P_0 и P_1 соответствен C_p и C_v — теплоемкости газообразных продуктов в реакционном сл для одноатомных газов $\nu = 0{,}38$, для двухатомных $\nu = 0{,}29$, для тр атомных и более $\nu = 0{,}25$.

Для тех систем, у которых температура воспламенения слабо зави от давления, либо, если $(\eta / c) + (4\omega / c\gamma d) \gg T_{в0} - T_н$, коэффициенты B мало отличаются от единицы и в этих случаях без большой оши можно принять

$$\frac{u_1}{u_0} = A\left[\left(\frac{P_1+\Delta P_1}{P_0+\Delta P_0}\right)^{\nu} - 1\right] + 1.$$

* При условии независимости хода химических реакций и, соответственно, лорийности от давления.

Как оказалась, эта упрощенная формула дает во многих случаях довлетворительное согласие с опытными данными.

Следует иметь в виду, что и формула (1) является приближенной, поскольку получена при постоянных значениях коэффициентов $k_1 - k_5$ нетрудно получить точную, но более громоздкую формулу, если воспользоваться уравнением (2), статьи [1], однако в этом нет здесь нужды).

У обыкновенного дымного пороха газообразные продукты сгорания являются в основном двухатомными. Коэффициент $A \approx 1{,}42$, как в этом можо убедиться подстановкой. Кроме ого, примем в первом приближении: $P = 0$. При этих условиях

$$\frac{u_1}{u_0} = 1{,}42\left[\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0{,}29} - 1\right] + 1. \quad (3)$$

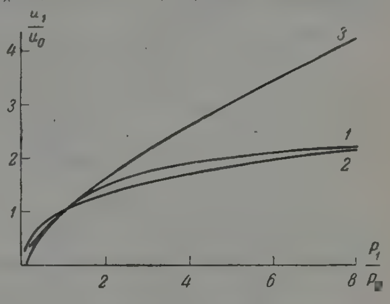


Рис. 2. Зависимость скорости распространения горения дымного пороха от давления

Если носителями тепла в реакционном слое являются не только газообразные продукты, но и твердые частицы, то очевидно, что при прочих авных условиях изменение давления удет меньше влиять на температуру г, так как не окажет влияния на емпературу этих твердых частиц. ледовательно, в этом случае показатель ν должен иметь меньшую величину тем меньшую, чем больше доля тепла, содержащегося в твердых частицах. частности, может быть $\nu < 0{,}25$. В пределе, когда носителями тепла являются только твердые частицы, $\nu = 0$. В этом случае формула (2) дает $/u_0 = 1$, т. е. скорость распространения горения не зависит от давления.

Сравнение опытных и расчетных значений функции $u_1/u_0 = f(P_1/P_0)$ ля дымных порохов приведено на рис. 2 и в табл. 1, а для термитов — табл. 2.

Опытная зависимость для трубочного пороха [2] показана на рис. 2 ривой *1* ($P_0 = 1$ *атм*). Расчетная зависимость, полученная по формуле), показана кривой *2*. Кривая *3* построена для сравнения по известному равнению $u_1/u_0 = (P_1/P_0)$ при $\nu = 0{,}7$ (этим значением пользуется автор]). Если ввести поправку на дополнительное давление ($\Delta P \approx 0{,}5$ *атм*), кривые *1* и *2* еще сближаются.

Таблица 1

$P_0 = 1$ *атм*

, *атм*	Ружейный порох					Бурый призматический порох		
	по Брунсвигу		по Вьелю		расчетные	по Брунсвигу		расчетные
	u, *см/сек*	$\frac{u_1}{u_0}$	u, *см/сек*	$\frac{u_1}{u_0}$	$\frac{u_1}{u_0}$	u, *см/сек*	$\frac{u_1}{u_0}$	$\frac{u_1}{u_0}$
1	0,80	1	0,80	1	1	0,90	1	1
500	6	7,5	6,4	8	8,2	4	4,45	4,8
1000	8	10	8	10	10,1	4,5	5	5,7
1500	9	11,3	9,2	11,5	11,4	5	5,55	6,3
2000	10	12,5	10,1	12,6	12,5	6	6,7	6,7
2500	—	—	10,9	13,7	13,4	6,5	7,2	7,1
3000	—	—	—	—	—	7	7,8	7,4

Опытные данные в табл. 1 заимствованы у автора [3]. Расчетные значения для ружейного пороха получены по формуле (3). Расчетные значея для бурого пороха получены по той же формуле, но при $A = 1{,}1$ и $= 0{,}24$. Эти величины A и ν получены подбором. Причину того, что для

бурого пороха требуются несколько иные значения A и ν, чем для ружей ного, можно видеть в том, что он имеет другое соотношение компоненто и уголь другой степени обжига.

Опытные данные для термитов, помещенные в табл. 2, заимствованы и работы [4] и получены измерением ординат на кривых, так как авторы н приводят числовые значения. Расчетные данные получены по формул (2) при значениях A, ν и ΔP, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Марганцево-алюминиевый термит			Железо-алюминиевый термит		
$\frac{P_1}{P_0}$	u_1/u_0 опытные	u_1/u_0 расчетные: $A = 1{,}3$, $\nu = 0{,}32$, $\Delta P = 1$ *атм*	$\frac{P_1}{P_0}$	u_1/u_0 опытные	u_1/u_0 расчетные: $A = 1{,}1$, $\nu = 0{,}28$, $\Delta P = 1{,}1$ *атм*
4,6	1,8	1,5	8,2	1,53	1,51
12,6	2,7	2,1	24,9	2,29	2,02
37	3,7	3,1	40	2,54	2,32
60	4,0	3,6	60	2,79	2,74
80	4,1	4,0	80	2,95	2,99
100	4,2	4,3	100	3,02	3,01
120	4,3	4,5	120	3,08	3,15
140	4,4	4,7			

Указанные значения A, ν и ΔP получены подбором, но они имек вполне разумные величины, так как $A > 1$; и $\nu < 0{,}38$, а $\Delta P > 0$ (потому чт газообразные продукты первичных реакций движутся по капиллярны каналам, представляющим значительное сопротивление движению газов

Кроме термитов, указанных в табл. 2, авторы [4] исследовали еще дв термита. Один из них (хромо-алюминиевый) горит с одинаковой скорость при всех давлениях (испытан до 100 *атм*). Это значит, согласно указа ному выше, что у него $\nu = 0$ и обмен кислородом в реакционном слое пр исходит в жидкой фазе. У другого термита (хромо-магниевого) скорос распространения горения возрастает с ростом давления до 40 *атм*, а з тем уменьшается (испытан до 160 *атм*). Относительно этого термита пр ходится предположить, что до давления 40 *атм* обмен кислородом ид при участии газовой фазы, а при большем давлении переходит постепен в жидкую фазу.

Таким образом, формула (2) правильно описывает наблюдаемую в ря случаев зависимость скорости распространения горения от давления. В прос о причине и границах ее справедливости требует, разумеется, дал нейшего исследования.

Уместно будет заметить, что формула (2) принципиально может бы справедливой лишь до давления, при котором температура $T_г$ достига величины, равной частному от деления калорийности на теплоемкос соответствующих продуктов реакций. При большем давлении его влиян на скорость распространения горения должно иметь иную физическ природу, например может определяться химической кинетикой Я. Б. Зельдовичу.

В л и я н и е н а ч а л ь н о й т е м п е р а т у р ы н а с к о р о с р а с п р о с т р а н е н и я г о р е н и я. Из теории Я. Б. Зельдови [5] следует, что изменение начальной температуры должно влиять на ск рость распространения горения путем увеличения температуры горен на ту же величину, на которую возрастает начальная температура *. (нако экспериментальные данные противоречат выводам, которые мож сделать из указанной теории, а именно:

* Влиянием начальной температуры на энергию активации можно, по-видимо пренебречь.

а) Преобразуя формулу Я. Б. Зельдовича для скорости распростране-
горения, можно вычислить относительные изменения скорости рас-
остранения горения для заданного изменения начальной температуры.
для получения расчетных значений, равных тем опытным, которые
огда наблюдаются, приходится принимать нереально большие вели-
ны энергии активации, как на это указывает и К. К. Андреев [6].

б) Известны системы, у которых в определенных условиях наблюда-
ь уменьшение скорости распространения горения с повышением на-
ьной температуры. С точки зрения теории, связывающей скорость
пространения горения с кинетикой химических реакций, это явление
тивоестественное и не имеет объяснения.

в) Известно, что температурная зависимость не является неизменным
йством системы, а у многих систем является особой, качественно оди-
овой, функцией давления.

Данные о влиянии давления на температурную зависимость приводит,
ример, К. К. Андреев [6].

С точки зрения теории Я. Б. Зельдовича, это явление необъяснимо,
как температура горения, только от которой должно зависеть влияние
альной температуры на скорость распространения горения, сама не
кет зависеть от давления. Некоторое объяснение этому явлению можно
ь лишь для тех случаев, когда с изменением давления изменяется на-
вление химических реакций, и, соответственно, изменяется калорий-
ть и температура горения. Однако это — иной случай, и он не может
ъяснить существо указанного противоречия.

г) Наконец, некоторыми опытами других авторов (например, [6]) бы-
установлена нелинейность температурной зависимости. Оказалось, что
пературный коэффициент (см. ниже) возрастает с ростом температуры
ем быстрее, чем выше температура. Это явление также нельзя объяс-
ь с точки зрения указанной теории, так как согласно ей температур-
й коэффициент должен уменьшаться с ростом начальной температуры.

Теперь рассмотрим описанные особенности температурной зависимости
очки зрения релаксационного механизма горения.

Влияние начальной температуры на скорость распространения горе-
при неизменном давлении удобно оценить величиной:

$$\theta = \frac{(u_1 - u_0)\,/\,u_0}{T_{\text{н}_1} - T_{\text{н}_0}}, \tag{4}$$

u_1 и u_0 — скорость распространения горения при начальной темпера-
е $T_{\text{н}}$ и $T_{\text{н}_0}$ соответственно.

Величину θ назовем температурным коэффициентом. Он указывает
осительное изменение скорости распространения горения, вызываемое
енением начальной температуры на 1°. Мы ограничимся тем простей-
м случаем, когда можно полагать параметры формулы (3) работы [1]
зависящими от начальной температуры. Тогда

$$\theta = \frac{T_{\text{г}} - T_{\text{в}} - 0{,}6\left(\frac{\eta}{c} + \frac{4\omega}{c\gamma d}\right)}{\left(T_{\text{в}} - T_{\text{н}_1} + \frac{\eta}{c} + \frac{4\omega}{c\gamma d}\right)(T_{\text{г}} - 0{,}4T_{\text{в}} - 0{,}6T_{\text{н}_0})}. \tag{5}$$

Для упоминавшихся в статье [1] двух систем, отличавшихся дисперс-
тью, в интервале температур $T_{\text{н}_0} = -50°$ и $T_{\text{н}_1} = 50°$ было получено по
муле (5): $\theta = 0{,}0012°\,\text{C}^{-1}$, т. е. скорость распространения горения должна
еняться на 0,12% на каждый градус изменения температуры или же
12% в интервале $\pm 50°$. В действительности же она изменяется на
13% в зависимости от условий опыта, т. е. оказалось хорошее сов-
ение расчета с опытом.

Для дымного пороха, принимая $T_{г} = 1300°$, $T_{в} = 400°$, $\eta = 0$, $\omega =$ $T_{н_0} = -50°$ и $T_{н_1} = 50°$, получаем: $\theta = 0{,}0022°\,C^{-1}$. Величина θ, опре, ленная по экспериментальным данным, приведенным в работе [6], рав $0{,}0007°\,C^{-1}$ в одном случае и $0{,}0018°\,C^{-1}$ в другом.

Следует, кроме того, иметь в виду, что значение $\eta = 0$ было приня произвольно. Если $\eta > 0$, то разница между расчетом и опытом бу меньше. Так, при $\eta / c = 300$ (что является небольшой величиной, т как $c = 0{,}1$ *кал/г*) получаем: $\theta = 0{,}00095°\,C^{-1}$.

Таким образом, приближенная формула (5) дает в общем удовлет рительные результаты.

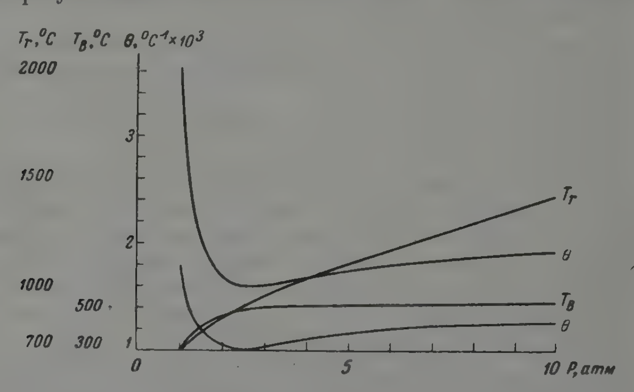


Рис. 3. Влияние давления на температурный коэффициент

Как видно из формулы (5) при $\eta / c + (4\omega / c\gamma\alpha) > (T_{г} - T_{в}) / 0{,}6$ тем ратурный коэффициент становится отрицательным, и, следовательно, п выполнении этого условия скорость распространения горения бу уменьшаться с увеличением начальной температуры. Таким образ дается ясное и простое объяснение явлению, которое невозможно объ нить с точки зрения теорий горения, связывающих скорость горен только с кинетикой химических реакций.

Влияние давления на температурную зависимость вытекает из ф мулы (5). Мы должны принять, как делали это выше, что температу $T_{г}$ связана с давлением уравнением Пуассона. На рис. 3 приведе кривые этой зависимости для двухатомного газа. Кроме того, не буд пренебрегать влиянием давления на температуру воспламенения. Ес ственно допустить, что влияние давления на $T_{в}$ уменьшается с его стом. Примерная кривая зависимости $T_{в}$ от давления показана на рис. На нем же показаны две кривые зависимости θ от давления, вычисл ные по формуле (5) при $\eta = 0$, $\omega = 0$, значениях $T_{в}$ и $T_{г}$, взятых указанным двум кривым и при двух значениях температурного интерва $T_{н_1} = 100°$; $T_{н_0} = 50°$ (верхняя кривая) и $T_{н_1} = -50°$; $T_{н_0} = -1$ (нижняя кривая).

Полученные кривые имеют характерную седлообразную форму, т. при некотором давлении, большем атмосферного, достигается минима ная величина температурного коэффициента, дальнейшее увеличе давления вызывает увеличение температурного коэффициента. Именно кого типа кривые наблюдаются в ряде случаев на опыте. В зависимо от изменения соотношения параметров седловина может вырождат и левая или правая (чаще последняя) часть кривой может стать прак чески параллельной оси абсцисс.

Зависимость температурного коэффициента от начальной температу видна из рис. 3 и табл. 3. В ней даны величины температурного коэф циента, вычисленные по формуле (5) при тех же значениях параметр

которым соответствуют кривые на рис. 3 при давлении 1 *атм*. Из таблицы видим, что температурный коэффициент возрастает с ростом начальной температуры и тем быстрее, чем выше последняя.

Из формулы (5) видно, что температурный коэффициент должен возрастать с увеличением диаметра d. Именно это и наблюдается во многих случаях на опыте.

Таким образом, видим, что релаксационный механизм позволяет вполне удовлетворительно объяснить влияние начальной температуры на скорость распространения горения как качественно, так, во многих случаях, и количественно.

Таблица 3

$T_{н_0}$, °C	$T_{н_1}$, °C	θ, °C^{-1}
—200	—150	0,00127
—150	—100	0,00149
—100	— 50	0,00179
— 50	0	0,00219
0	50	0,00276
50	100	0,00364
100	150	0,00515

В о с п л а м е н е н и е. Рассмотрение процесса воспламенения с учетом существования элементарного слоя показало, что воспламенение гетерогенных систем должно происходить не на всей воспламеняемой поверхности, а в отдельных точках, удаленных друг от друга на относительно значительные расстояния. Из каждой такой точки фронт горения должен распространяться послойно, в виде полусферы с увеличивающимся радиусом до слияния полусфер, после чего постепенно образуется плоский фронт горения.

Далее оказывается, что если прекратить подвод тепла от внешнего источника в начальный очаг воспламенения ранее, чем последний достигнет некоторой определенной величины, то горение в этом очаге должно прекратиться. Наименьший очаг воспламенения, обеспечивающий самостоятельное горение, назовем критическим очагом воспламенения. Для воспламенения необходимо, чтобы хотя бы один из начальных очагов на воспламеняемой поверхности достиг критического размера.

Величина критического очага, а следовательно, и условие безотказного воспламенения определяются выражением:

$$\frac{0{,}55\,(T_г - T_в)}{0{,}35\,(T_в - T_н) + \eta / c} > \frac{3n^2 + 3n + 1}{3n^2 - 3n + 1}, \qquad (6)$$

где n — число элементарных слоев в критическом очаге. Абсолютная величина радиуса критического очага равна $r = n\varepsilon$.

Как показал расчет, скорость распространения горения в начальном очаге значительно меньше установившейся скорости распространения горения. Последняя достигается позднее упомянутого выше слияния начальных очагов. В связи с этим обстоятельством время сгорания образца данной длины равно:

$$t = \frac{l}{u} + t_д, \qquad (7)$$

где l — длина образца; u — установившаяся скорость распространения горения; t — время сгорания образца; $t_д$— время, названное, дополнительным временем воспламенения.

Наши опыты показали, что критический очаг и дополнительное время воспламенения действительно существуют.

Акад. Н. Н. Семенову, предоставившему возможность обсуждения этой работы, Я. Б. Зельдовичу, О. М. Тодесу, А. Ф. Беляеву, О. И. Лейпунскому, П. Ф. Похилу, А. С. Компанейцу, принявшим участие в обсуждении, а также К. К. Андрееву и В. Г. Павлышину, приношу благодарность за внимание и ценные замечания.

Выводы

Предлагаемая гипотеза, связывающая скорость распространения горения с теплопередачей в конденсированной фазе и лишь косвенно учитывающая кинетику химических реакций через температуру воспламенения $T_в$ и температуру $T_г$ продуктов реакции, позволила систематически объяснить явления, наблюдаемые при горении некоторых гетерогенных экзотермических систем, в том числе явления, необъяснимые теориями, связывающими скорость распространения горения только с кинетикой химических реакций. Расчеты, произведенные по полученным формулам, дали удовлетворительное совпадение с опытными данными. Все это дает основание ожидать, что предложенная модель механизма горения, по крайней мере частично, соответствует реальным физическим процессам горения указанных систем.

Наряду с этим гипотеза содержит некоторые предположения, недостаточно физически обоснованные. Это значит, что она требует дальнейшей разработки и некоторой осторожности при использовании полученных результатов.

Вероятно, наиболее правильный путь дальнейшей разработки, подсказанный О. М. Тодесом, состоял бы в учете кинетики химических реакций и скорости теплопередачи в конденсированной фазе. Из такой более общей гипотезы вытекали бы, как частные случаи, гипотеза Я. Б. Зельдовича и предлагаемая гипотеза.

Поступила
15.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. З. И. Фур, Ж. физ. химии, **34**, 611, 1960.
2. Я. М. Шапиро, Внешняя баллистика, Оборонгиз, 1946.
3. Я. А. Шиллинг, Курс дымных порохов, Оборонгиз, 1940.
4. А. Ф. Беляев и Л. Д. Комкова, Ж. физ. химии, **24**, 1302, 1950.
5. Я. Б. Зельдович, Ж. эксперим. и теор. физ., **12**, 498, 1942.
6. К. К. Андреев, Термическое разложение и горения взрывных вещест Госэнергоиздат, 1957.

MECHANISM OF PROPAGATION OF BURNING IN HETEROGENEOUS EXOTHERMAL SYSTEMS. II

Z. I. Fur *(Leningrad)*

Summary

The hypothesis proposed, relating the velocity of propagation of burning with th heat transfer in the condensed phase and only indirectly accounting for the kinetics the chemical reactions via the temperature of combustion T_B and the temperature of th reaction products $T_Г$ made it possible to give a systematic explanation of the phenomen observed during the burning of some heterogeneous exothermal systems, including phen mena that did not lend themselves to interpretation by theories relating the velocity propagation of burning only with chemical reaction kinetics. Calculations carried o with the aid of the formulas obtained showed satisfactory agreement with experiment data. All this gives grounds to expect that the proposed model for the burning mechanism corresponds partially at any rate to the actual physical processes taking place in the systems.

At the same time the hypothesis contains a number of assumptions that do not po sess sufficient physical backing. That means that it requires further development a certain precaution in applying the results obtained.

Probably the most correct approach to further development of the hypothesis, indic ted by O. M. Todes, would be in accounting for the reaction kinetics and rate of heat tra fer in the condensed phase. From such a generalized concept would follow, as particul cases, as it were, the Zeldovich hypothesis and the hypothesis proposed here.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 6

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОБМЕНА ХЛОРА В ИЗОМЕРНЫХ β-ХЛОРКРОТОНОВЫХ КИСЛОТАХ

IV. РЕАКЦИЯ ОБМЕНА ХЛОРА С БЕНЗИЛАТОМ НАТРИЯ В ЭФИРАХ ЦИС-β-ХЛОРКРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Т. А. Кудрявцева и Н. М. Чирков

Изучение кинетики реакции замещения хлора, находящегося при уг-роде с двойной связью, дает нам возможность выяснить причины боль-й или меньшей подвижности такого хлора в зависимости от строения мо-кулы в целом.

В предыдущих наших работах [1—3] изучена скорость реакции заме-ния хлора в солях изомерных β-хлоркротоновых кислот, и показано, энергия активации этих реакций остается постоянной и равной для ждой пары изомеров. Из этого следует, что разные константы скорости акций замещения хлора в изомерах обусловлены не энергетическими раметрами, а только величинами предэкспоненциального множителя, е. энтропией активации.

В настоящей работе, в целях изучения влияния строения молекул на орость реакции замещения, проводилось исследование кинетики этой акции не в солях, а в эфирах β-хлоркротоновой кислоты. Предполага-сь выяснить влияние различных алкильных радикалов в эфирах на ско-сть реакции замещения хлора.

Был синтезирован ряд эфиров цис-β-хлоркротоновой кислоты, и изу-лись скорости реакций замещения хлора в этих эфирах при взаимодей-вии их с бензилатом натрия.

Чтобы избежать возможной переэтерификации эфиров, реакции про-цились в среде соответствующих абсолютных спиртов. Предполагалось, влияние растворителя не настолько велико, чтобы изменить порядок акционной способности для различных групп.

Экспериментальная часть

Эфиры цис-β-хлоркротоновой кислоты синтезировались путем длительного про-скания тока сухого газообразного хлористого водорода в раствор этой кислоты в со-ветствующем абсолютном спирте. Таким образом были получены метиловый, этило-

Таблица 1

Константы эфиров цис-β-хлоркротоновой кислоты

Название эфира	Найдено		Литературные данные [4, 5]	
	Т. кип.	n_D^{20}	Т. кип.	n_D^{20}
Метиловый	46—47/7*	1,456	42—43/13	1,457
Этиловый	55/13	1,453	50/10	1,455
н-Пропиловый	70/14	1,449	175—117	
Изопропиловый	99/25	1,455		
н-Бутиловый	108/40	1,452		
Изобутиловый	82—83/18	1,447	187	

* Чертой отделено давление, при котором (в *мм* рт. ст.) получена указанная температура кипения.

вый, *н*-пропиловый, *н*-бутиловый и изобутиловый эфиры. Изопропиловый эфир бы получен кипячением раствора цис-β-хлоркротоновой кислоты в изопропиловом спир с небольшим количеством концентрированной серной кислоты. Константы полученнь эфиров приведены в табл. 1.

Были приготовлены точно 0,2 *N* растворы эфиров в соответствующих спирта Концентрация растворов проверялась путем проведения контрольных опытов с и бытком бензилата натрия при 50° таким образом, чтобы получить 100% замещения хлор

Раствор бензилата натрия в бензиловом спирте был концентрирован, чтобы и бежать разбавления реакционной смеси бензиловым спиртом.

Растворы брались в таких количествах, чтобы соотношение реагентов было мо на моль, а общая концентрация 0,025*N* (при больших концентрациях константа ск рости получается ниже, так как, по-видимому, в этом случае не достигается полн диссоциация бензилата натрия на ионы).

Опыты проводились в ультратермостате, сохраняющем температуру с точност ±0,1°. В случае, если нужна была температура ниже 0°, к термостату, заполненно метиловым спиртом, присоединялась холодильная камера с твердой углекислотс

Изученные реакции необратимы и бимолекулярны. Кинетические кр вые сняты для температур от — 15 до 25°. Часть из них приведена на рис.

Константы скорости вычислялись по уравнению для необратимой бимолекулярной реакции

$$\frac{dx}{dt} = K(A_0 - x)(B_0 - x).$$

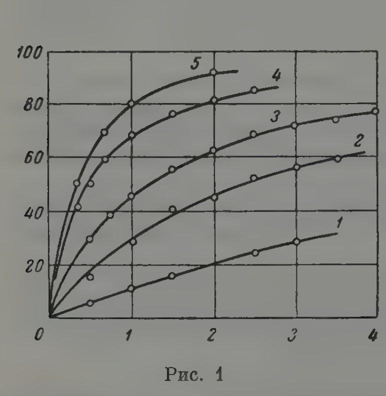


Рис. 1

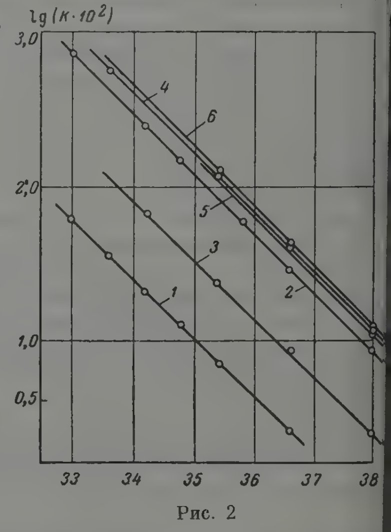


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые реакций замещения атома хлора в этиловом эфире ц β-хлоркротоновой кислоты при его взаимодействии с бензилатом натрия в среде аб лютного этилового спирта при различных температурах

Рис. 2. Зависимость логарифмов констант скорости реакций различных эфиров ци хлоркротоновой кислоты с бензилатом натрия от обратной температуры

Но в нашем случае $A_0 = B_0$ и $dx/dt = K(A_0 - x)^2$, откуда

$$K = \frac{1}{t}\frac{1}{A_0}\frac{\alpha}{1-\alpha},$$

где $\alpha = x/A_0$, A_0— начальная концентрация.

Зависимость полученных констант скоростей реакций замещения хл в различных эфирах цис-β-хлоркротоновой кислоты на группу C_6H_5—CH от температуры, а также величины энергий активации, вычислен из этих констант, приведены в табл. 2 и на рис. 2.

По трудности протекания реакций замещения атома хлора эфиры, р творенные в соответствующих спиртах, располагаются в следующем рядке: наиболее медленно реакция идет с метиловым, быстрее с этилов затем с *н*-пропиловым и *н*-бутиловым эфирами. С увеличением длины

Таблица 2

Зависимость констант ($k \cdot 10^{-2}$) скорости реакций замещения атома хлора в эфирах цис-β-хлоркротоновой кислоты от температуры

t, °C	Эфиры цис-β-хлоркротоновой кислоты					
	метиловый	этиловый	н-пропиловый	изопропиловый	н-бутиловый	изобутиловый
25	360		570			
20	21,4	240		65,8		
15	12,5	141				
10	7,3		130	23,9	123	115
7		54,2				
0	2,5	27,0	43,8	8,4	42,3	35,3
—10		8,4	12,3	2,38	12,15	11,1
$E_{ср}$	17,7	17,6	17,8	17,4	17,6	17,6
K	$3,55 \cdot 10^{10}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{11}$	$8,8 \cdot 10^{10}$	$6,65 \cdot 10^{11}$	$6,25 \cdot 10^{11}$

ильного радикала разница в скоростях уменьшается, и между двумя последними она уже почти не заметна.

Изопропиловый эфир в изопропиловом спирте реагирует значительно медленнее, чем н-пропиловый, а изобутиловый только немного медленнее, м н-бутиловый.

Известно, что диэлектрические постоянные спиртов располагаются в рядке, обратном реакционной способности соответствующих эфиров.

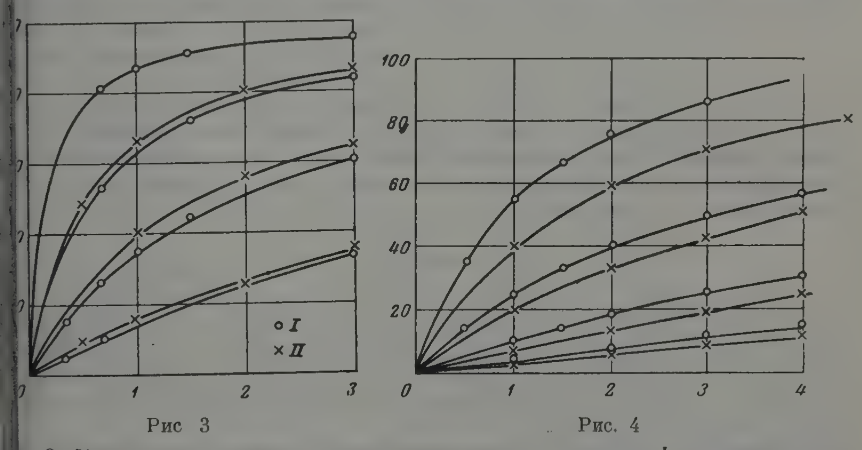


Рис 3 Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые реакции замещения атома хлора: I — в метиловом и — бутиловом эфире цис-β-хлоркротоновой кислоты при взаимодействии с бензилатом натрия в среде метилового спирта

Рис. 4. То же в среде н-бутилового спирта

Ввиду явного соответствия между диэлектрической постоянной среды скоростью реакции замещения хлора, а также равенства энергий активации для всех эфиров, встал вопрос о том, не является ли только среда е диэлектрической постоянной фактором, определяющим скорость реакции, и сказывается ли вообще влияние алкильных групп на скорости мещения хлора, поскольку они слишком удалены от реакционного цена.

Для проверки этого предположения был поставлен ряд опытов по о ределению скорости реакции замещения хлора на бензилат в бутилово эфире β-хлоркротоновой кислоты, растворенном в метиловом спирте. Э опыты показали, что скорости реакции метилового и бутилового эфир в метиловом спирте почти совпадают.

Было показано также, что совпадают скорости реакций замещени хлора у этих двух эфиров, растворенных в бутиловом спирте (см. табл. рис. 3).

Таким образом, было установлено, что в случае эфиров β-хлоркротон вых кислот скорость реакции замещения в них хлора определяется почт исключительно влиянием среды.

Соответствие между реакционной способностью соединения и диэле трической постоянной среды может служить косвенным свидетельств того, что в данном случае мы име дело с истинным замещением, а последовательным присоединен ем и отщеплением по двойн связи, как иногда представля механизм подобных реакций, т как обычно уменьшение скорос реакции с увеличением диэлектр ческой постоянной среды набл дается при взаимодействии ио с нейтральной молекулой.

Таблица 3

Зависимость констант ($k \cdot 10^2$) скоростей реакций замещения хлора в метиловом и бутиловом эфирах цис-β-хлоркротоновой кислоты от температуры в метиловом и *н*-бутиловом спиртах

Растворитель	t, °C	Метиловый эфир	*н*-Бутиловый эфир
н-Бутиловый спирт	20	427	
	10	112	123
	0	35,2	42,3
	−10	11,0	12,1
Метиловый спирт	20	214	136
	10	73	42
	0	29	18,3
	−10		5,5

Интересно отметить, что на денные здесь энергии активац для эфиров (17,6 *ккал/моль*) мен ше, чем энергии активации, на денные нами ранее для аналоги ных реакций замещения хлора солях β-хлоркротоновых кисл (23 *ккал/моль*).

В эфирах реакция протекает между ионом и нейтральной молекул в солях — между двумя отрицательными ионами. Таким образом из эт данных можно сделать интересный вывод о том, что на преодоление с отталкивания между двумя отрицательными ионами в данном случае т буется около 5,5 *ккал/моль*.

Выводы

1. Исследована кинетика реакции обмена хлора на бензилат ион п реакции различных эфиров цис-β-хлоркротоновой кислоты с бензилат натрия в средах различных спиртов. Кинетика изучалась в пределах т ператур от −15 до 25°. Показано, что это необратимые, простые бимо кулярные реакции. Энергии активации для всех эфиров одинаковы равны 17,6±0,2 *ккал/моль*.

2. Эфиры реагируют с разной скоростью в разных средах. Медлен всего реакция идет в метиловом спирте, затем в этиловом, *н*-пропило и *н*-бутиловом. Изопропиловый спирт занимает положение между ме ловым и этиловым спиртами.

3. Установлено, что предэкспоненты констант скоростей, найден в различных средах, уменьшаются с ростом диэлектрической постоян среды.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
16.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Кудрявцева и Н. М. Чирков, Ж. физ. химии, **32**, 2236, 1958.
2. Т. А. Кудрявцева и Н. М. Чирков, Ж. физ. химии, **33**, 255, 1959.
3. Т. А. Кудрявцева и Н. М. Чирков, Ж. физ. химии, **34**, 374, 1960.
4. K. V. Auwers, Ber., **45**, 2807, 1912.
5. Enke, Ann, **256**, 204

KINETICS OF CHLORINE EXCHANGE IN ISOMERIC β-CHLOROCROTONIC ACIDS

IV. EXCHANGE OF CHLORINE IN THE ESTERS OF CIS-β-CHLOROCROTONIC ACID WITH SODIUM BENZYLATE

T. A. Kudryavtseva, N. M. Chirkov *(Moscow)*

Summary

A study has been made of the exchange of chlorine for the benzylate ion on reaction of esters of cis-β-chlorocrotonic acid with sodium benzylate in various alcohol media. The kinetics were investigated over the temperature range — 15—25° C. It has been shown that these are simple, irreversible bimolecular reactions. The activation energies are the same for all the esters and equal to 17.6 ± 0.2 kcal/mole.

The esters have been shown to react at different rates in different media. The reaction is the slowest in methyl alcohol, followed by ethyl, *n*-propyl and *n*-butyl alcohols. Isopropyl alcohol assumes a position between methyl and ethyl alcohols.

The frequency factor of the rate constants has been shown to diminish with increasing value of the dielectric constant of the medium.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

IX. ТЕПЛОЕМКОСТЬ БРОМИДА КАДМИЯ МЕЖДУ 1,5 И 300° К, ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ $CdBr_2$ ПРИ 298, 15° К

Е. С. Ицкевич и П. Г. Стрелков

Безводные $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2 образуют изоморфные слоистые кри[сталлы], поэтому сравнение термодинамических характеристик члено[в] этого ряда представляет особый интерес. Энтропия и энтальпия $CdCl_2$ и CdJ_2 при стандартной температуре уже были определены на основани[и] измерений, доведенных в сторону низких температур до 1,6° К [1, 2]. Теплоемкость $CdBr_2$ тоже была измерена от 1,5 до 83° К [1]. Предмето[м] настоящей работы является измерение теплоемкости $CdBr_2$ от 80 до ~300° К и вычисление энтропии и энтальпии при стандартной температуре.

Экспериментальная часть

Для измерений мы использовали тот же препарат $CdBr_2$, тот же пла[]тиновый термометр и ту же аппаратуру, которыми мы пользовались пр[и] исследованиях ниже 83° К [1, 3].

Величина теплоемкости пустого калориметра составляла от ~37% из[]меряемой величины при 80° К до ~43% при 300° К.

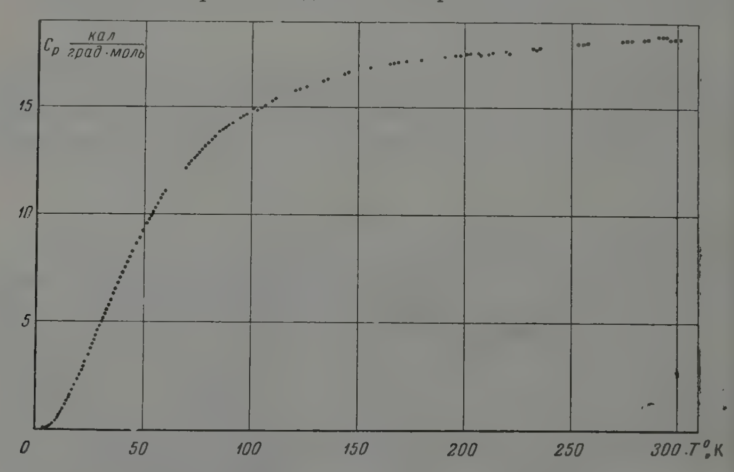


Рис. 1. Теплоемкость $CdBr_2$ от 0 до 300° К

Мы сделали 58 измерений между 79,99 и 301,39° К. Два значения при 81,4 и 82,9° К — из числа измеренных ранее [1] подтвердили хор[о]шую сходимость данных на концах интервалов измерений. Исходя [из] гладкости кривой теплоемкости $CdBr_2$ и из отсутствия особенностей C_p(у $CdCl_2$ и CdJ_2, мы не держались системы непрерывного измерения, к[ак] можно видеть на рис. 1.

Всего от 1,53 до 301,39° К было проделано 272 измерения теплоемкости. табл. 1 мы приводим лишь графически сглаженные значения $C_p(T)$ *. [о нашей оценке эти сглаженные значения могут содержать ошибку мень[е 1%.

Таблица 1

Молярная теплоемкость $CdBr_2$

(выравненные данные)

T, °К	C_p, $\frac{кал}{град \cdot моль}$	T, °К	C_p, $\frac{кал}{град \cdot моль}$	T, °К	C_p, $\frac{кал}{град \cdot моль}$
2	0,0038	48	8,91	180	17,23
3	0,0128	50	9,30	185	17,30
4	0,0312	55	10,19	190	17,35
5	0,064	60	10,98	195	17,40
6	0,118	65	11,67	200	17,45
7	0,198	70	12,28	205	17,50
8	0,298	75	12,84	210	17,56
9	0,422	80	13,33	215	17,60
10	0,566	85	13,77	220	17,65
12	0,90	90	14,15	225	17,70
14	1,27	95	14,49	230	17,75
16	1,67	100	14,79	235	17,79
18	2,10	105	15,07	240	17,84
20	2,54	110	15,32	245	17,88
22	2,99	115	15,54	250	17,92
24	3,46	120	15,75	255	17,97
26	3,94	125	15,95	260	18,01
28	4,42	130	16,13	265	18,05
30	4,90	135	16,30	270	18,10
32	5,38	140	16,45	275	18,14
34	5,85	145	16,59	280	18,18
36	6,34	150	16,72	285	18,23
38	6,81	155	16,84	290	18,26
40	7,25	160	16,94	295	18,30
42	7,68	165	17,03	298,15	18,32
44	8,09	170	17,11	300	18,33
46	8,51	175	17,17		

Нам не известны какие-либо другие данные о теплоемкости бромида []дмия в этом интервале температур.

Для вычисления энтропии и энтальпии $CdBr_2$ при стандартной темпе[ра]туре мы исходили выше 1,5° К из сглаженной зависимости $C_p(T)$. Ниже [1,5]° К кривая была экстраполирована по закону T^3 [1]. Значения $S^\circ_{298,15}$ [и] $H^0_{298,15} - H_0$ были получены каждое из двух независимых численных [ин]тегрирований $C_p(T)/T$ и $C_p(T)$:

$$S^\circ_{298,15} = 33,18 \pm 0,08 \text{ кал / град} \cdot \text{моль};$$

$$H^\circ_{298,15} - H_0 = 4235,3 \pm 12,7 \text{ кал / моль}.$$

Полученное значение $S^\circ_{298,15}$ бромистого кадмия, вместе с ранее вычис[лен]ными значениями энтропии $CdCl_2$ и CdJ_2 позволяет сделать сопоставле[ние] экспериментальных величин с вычисленными при помощи эмпири[чес]ких методов расчета.

Как уже было упомянуто, безводные $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2 представляют [со]бой изоморфные слоистые кристаллы. Слои в них одинаковы и обра[зов]аны из двух сеток плотно упакованных атомов галоида и сетки атомов [кад]мия, расположенных в октаэдрических пустотах между ними. Эти [трехсло]йные слои связаны силами Ван-дер-Ваальса, связь в слоях в основном [ион]ная. Взаимное расположение слоев несколько отличается в разных

* Полная таблица экспериментальных значений может быть предоставлена об[ра]тившимся в Институт физико-технических и радиотехнических измерений.

солях, но это не может существенно сказываться, так как энергия слоист решетки CdX_2 определяется главным образом энергией связей внут слоев и лишь в малой степени зависит от взаимодействия слоев. Э. Г. Пи скер [4] оценивает энергию взаимодействия между слоями в 1% от общ энергии решетки.

Теплоемкость $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2 не имеет магнитной или электронн составляющей и целиком определяется решеткой. Такой ряд предоста ляет удачную возможность провер эмпирических методов оценки зн чений энтропии его членов; к сож лению, ряд недостаточно длинен. М сравнили наши экспериментальн данные с оценками по В. А. Кирее [5] и М. Х. Карапетьянцу [6].

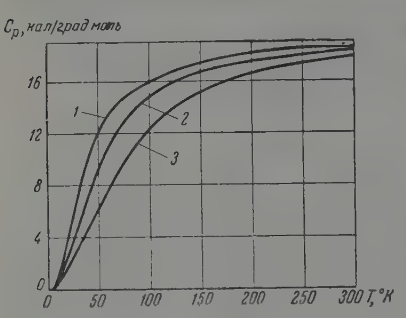


Рис. 2. Теплоемкость слоистых галоидных солей кадмия от 0 до 300° K (сплошные кривые проведены по экспериментальным точкам): *1* — CdJ_2; *2* — $CdBr_2$; *3* — $CdCl_2$

В. А. Киреев [7] ввел величину ΔS энтропию образования неорганическ соединения из элементов, взятых в гипо тическом состоянии идеального одноатом го газа, определяемую при помощи соот шения:

$$\Delta S_f^a = S_D - \sum_k \nu_k S_k^i,$$

где S_D — энтропия соединения в норма ном состоянии при стандартных p и S_k^i — энтропия элемента в состоянии идеального одноатомного газа при тех же T; ν_k — стехиометрический коэффициент. Проанализировав данные для 260 соеди ний, В. А. Киреев нашел, что ΔS_f^a зависит главным образом от числа атомов в мо куле и от структуры молекул, но мало изменяется внутри группы соединений, ладающих одинаковым числом атомов в молекуле и одинаковой структурой. Им б указано на влияние энергии связи, увеличение которой в ряду соединений с оди ковой структурой приводит к увеличению абсолютной величины ΔS_f^a и к умень нию S_D. На основании анализа В. А. Киреев предложил метод вычисления эн пии по величине ΔS_f^a, вычисленной для ряда однотипных соединений по данн известным для нескольких его членов, и по величинам S_k^i. Рассчитанные для 16 ществ значения S_D [5] позволили оценить величину ошибки, которая оказалась жащей в пределах 0,3—1,5 э. ед. (1—12% определяемой величины).

Применив метод Киреева к частному случаю вычисления энтро слоистых решеток $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2, мы получили результаты, пр денные в табл. 2 (в *кал/град·моль*).

Таблица 2

Соединение	$S^\circ_{298,15}$, экспер.	ΔS_f^a	$S^\circ_{298,15}$, расч.	δS	$\frac{\delta S}{S}\cdot 100$
CdJ_2	37,67	—88,77	36,20	1,47	3,9%
$CdBr_2$	33,18	—90,50	33,45	0,27	0,8%
$CdCl_2$	27,55	—91,43	28,75	1,20	4,4%
ΔS_f^a средн. = —90,23					

Из табл. 2 видно, что при вычислении энтропии на основании знач ΔS_f^a, среднего для всего ряда соединений, мы получаем ошибку до

Таким образом, значения энтропии членов исследованного ряда, ненные по правилу Киреева, показали неуверенность, лежащую в пр лах, указанных автором. Эта неуверенность превышает эксперимент ную больше, чем на порядок.

Мы не смогли применить к ряду галоидных солей Cd другой способ риближенного вычисления значений энтропии, предложенный В. А. Киеевым [7], так как не нашли достаточно надежных экспериментальных анных, относящихся к трехатомным соединениям.

М. Х. Карапетьянц [6] предложил для расчета энтропии однотипных оединений формулу:

$$S^{\circ}_{298,15} = a + bC_p(298,15),$$

це коэффициенты a и b определяются из экспериментальных данных для вух веществ, и на основании анализа 50 примеров заключил, что ошибка энтропии, вычисленной по его методу, не превышает 0,4 э. ед.

Найдя коэффициенты a и b в формуле Карапетьянца по данным для dJ_2 и $CdCl_2$, мы получили для $CdBr_2$:

$$S^{\circ}_{298,15} = 14,67C_p(298,15) - 234,17 = 34,58,$$

го отличается от экспериментального значения на 1,4 э. ед. (4,2%).

Выводы

1. Измерена теплоемкость безводного бромида кадмия в области темратур от 80,0 до 301,4° K в дополнение к прежним измерениям между 5 и 80° K.

2. Получены значения энтропии и энтальпии бромида кадмия при андартной температуре:

$$S^{\circ}_{298,15} = 33,18 \pm 0,08 \ \text{кал/град} \cdot \text{моль};$$
$$H^{\circ}_{298,15} - H_0 = 4235,3 \pm 12,7 \ \text{кал/моль}.$$

3. Применение к $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2 эмпирического правила расчета тропии по В. А. Кирееву [5] дает результаты, отличающиеся от экспементальных в пределах, ожидаемых автором.

Расчет значения энтропии по М. Х. Карапетьянцу [6] дал погрешсть такого же порядка (1,4 э. ед.), несколько бо́льшую, чем ожидал тор.

Институт физико-технических
и радиотехнических измерений

Поступила
18.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

Е. С. Ицкевич, П. Г. Стрелков, Ж. эксперим. и теор. физ., **32**, 467, 1957.
Е. С. Ицкевич, П. Г. Стрелков, Ж. физ. химии, **33**, 1575, 1959.
Е. С. Ицкевич, П. Г. Стрелков, Докл. АН СССР, **106**, 805, 1956.
З. Г. Пинскер, Изв. АН СССР, Сер. хим., № 5, 359, 1943; № 6, 415, 1943.
В. А. Киреев, Сборник работ по физ. химии, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 181.
М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, **27**, 775, 1953.
В. А. Киреев, Ж. общ. химии, **16**, 1199, 1946.

THERMODYNAMIC STUDIES AT LOW TEMPERATURES

IX. HEAT CAPACITY OF CADMIUM BROMIDE BETWEEN 1.5 and 300° K. ENTHALPY AND ENTROPY OF $CdBr_2$ AT 298.15° K

E. S. Itskevich and *P. G. Strelkov* (*Moscow*)

Summary

The heat capacity of $CdBr_2$ between 80.0 and 301.4° K has been measured with objective of obtaining data on the entropy and enthalpy of this compound at stan- temperature. Measurements between 1.5 and 80.0° K have been described by the hors earlier. The following values have been obtained for the entropy and enthalpy: $_{98\cdot 15} = 33.18 \pm 0.08$ cal. deg^{-1} mole^{-1} and $H^{\circ}_{298\cdot 15} - H_0 = 4235.3 \pm 12.7$ cal. mole^{-1}. data on the entropy of $CdBr_2$ together with those determined earlier for $CdCl_2$ and have been applied in the testing of some empirical methods of calculating the opy of inorganic compounds.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

КВАРЦЕВЫЕ ВЫСОКОВАКУУМНЫЕ ПЕЧИ С ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ДИАФРАГМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДРУГИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт

В работах [1, 2] нами описан метод исследования поверхностного на жения твердых тел в точке плавления, в том числе и при высоких темпе турах, и аппаратура для измерения поверхностного натяжения до 60 700°. Нагревательная аппаратура, которая применялась нами при из рении поверхностного натяжения до 2000°, за недостатком места была о сана в [2] лишь схематически.

Ниже мы остановимся на этой части работы, выделенной в отдельн статью, потому что примененные нами приборы представляют, как кажется, самостоятельный интерес и для целого ряда других физико-мических исследований при высоких температурах (определение энер атомизации твердых тел, синтез в атомном или молекулярном пучке и д В этом направлении имеется обширная литература (см., например, [

Методики определения поверхностного натяжения при высоких т пературах описаны [4]. Однако все они далеко не претендуют на точнос

В [2] была показана возможность устранить ряд расчетных неточ тей обычных методик. Однако необходимо обеспечить не только специ ческие для данных методик экспериментальные условия, но и правиль измерение температур.

По мере подъема температуры, т. е. достижения условий, при котор возникает интенсивное испарение материала из горячей зоны, запыл щего кварцевую стенку, трудности измерения температур оптичес пирометром в подобных печах сильно возрастают. Поэтому, например, в которых из разработанных в нашей лаборатории конструкций, для уме шения напыления, кварцевое окошко впаивается на значительном расст нии от нагретых деталей [5, 6].

С этой целью нами были сконструированы высоковакуумные печи д гого типа: с вращающейся диафрагмой, с использованием как омическо так и индукционного нагрева, которые будут ниже описаны.

Печь с индукционным нагревом для опре ления поверхностного натяжения твердых т до 2000° в условиях малых упругостей пара изм ряемых веществ. Эта печь (рис. 1) состояла из двух кварце деталей, вставленных одна в другую: а) собственно печи, заканчиваю ся сверху вакуумным шлифом, в который вставлялась пришлифован полая пробка с крючком *1*; б) вращающейся диафрагмы *2* со щелью

Собственно печь состояла из кварцевой рубашки *4*, в которую впа лись трубки для впуска и выпуска охлаждающей воды. Из внутрен камеры печи было сделано два вывода: один боковой для подсоедине к вакууму, второй снизу — коаксиальный с пришлифованной к нему куумной пробкой *5*, снабженной ручкой для ее поворота. На пробку н живалась кварцевая диафрагма *2* со щелью *3*, необходимая при измере температуры оптическим пирометром. Печь помещалась в индуктор В

Образец металла *6* подвешивался на нити внутри прибора в зоне ин-
уктора ВЧП *7*. Чтобы создать необходимый перепад температуры на
онцах образца, ему придавалась определенная форма: верхняя часть
тержня была меньшего диаметра, чем нижняя, из которой происходило
атекание капли, а следовательно, она имела более низкую температуру.
емпература капли измерялась оптическим микропирометром. При про-
едении опыта щель диафрагмы устанавливалась таким образом, чтобы
сь оптического микропирометра не была ерпендикулярной прорезу диафрагмы (от-ерстие диафграмы направлено в сторону от си микропирометра). При необходимости змерения температуры диафрагма враща-ась до тех пор, пока щель диафрагмы не станавливалась перпендикулярно оси пиро-етра. Затем в течение нескольких секунд роводились отсчеты, после чего щель диа-рагмы вновь отводилась в сторону.

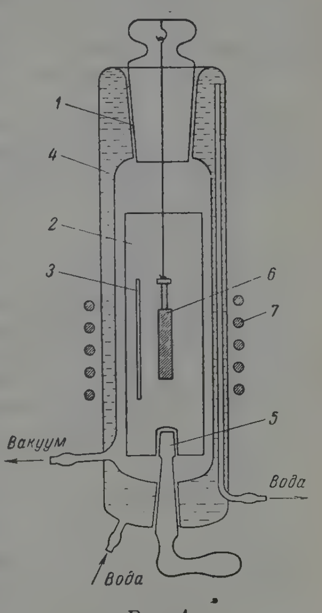


Рис. 1

За короткое время измерения температур апылением на стенку печи против оси пи-ометра можно было пренебречь. Целесо-бразно впаять в стенку кварцевое стекло с лоскопараллельными стенками, во избежа-ие снижения точности измерения темпера-ур.

В ряде случаев нами вместо диафрагмы ыл применен вертикальный лепесток, кото-ый также посажен на пробку *5* и может пе-емещаться. Во время опыта лепесток закры-ает часть печи против пирометра, а во вре-я измерения температуры отводится в сто-ону. В этой аппаратуре нами было проведено, частности, определение поверхностного на-яжения Ni и Fe (см. [2]) в атмосфере Ar ≈0,2 *атм*.

Печи того же типа могут быть использованы для решения других фи-ико-химических задач (см. следующие разделы).

Печь с индукционным нагревом и пружинны-и весами для определения скорости реакции о потере веса, в частности, для определения нергии атомизации. Эта печь (рис. 2) отличалась от печи, зображенной на рис. 1, тем, что в нее вместо пришлифованной пробки ставлялась пришлифованная кварцевая труба *11* длиною 300—400 *мм* ля спирали пружинных весов Мак-Бена. Спираль *1* подвешивалась при омощи, например, танталовой проволоки или кварцевого крючка к крюч-у, впаянному в пробку с вакуумным шлифом. В среднюю часть квар-евой трубы *3* впаивался кварцевый холодильник *2*, имеющий сквозное тверстие в центре для пропускания танталовой, вольфрамовой или квар-евой нити. На нити подвешивался в поле индуктора исследуемый образец который мог быть использован для получения атомного пучка и в этом лучае должен иметь соответствующую форму.

Вместо него может быть также подвешена «пушка» из тугоплавкого ма-ериала с небольшим отношением отверстия к длине канала, приближаю-аяся к абсолютно черному телу и содержащая навеску исследуемого или еагирующего в пучке материала. Собственно печь имела ту же конструк-ию, как описано выше (рис. 1), но существенно отличалась тем, что труб-а-насадка входила в пространство нагревателя и имела щель на уровне агреваемого тела.

При проведении опыта щель устанавливалась перпендикулярно оси

пирометра. Атомный пучок, проходящий ч
рез щель, конденсировался на стенке враща
щейся диафрагмы. При проведении измерен
температур диафрагма поворачивалась настол
ко, чтобы против щели оказывалось совершен
незапыленное место. Такое устройство позв
ляло осуществить 20 и более измерений темп
ратур с неподвижно установленным микроп
рометром и через совершенно чистую стенку д
афрагмы. Потеря веса определялась при пом
щи катетометра по калибровочной кривой.

Если при проведении опыта надобность в н
сах Мак-Бена отсутствует, трубка-насадка
может быть заменена пробкой с трубкой-отр
стком, входящим внутрь нагревателя.

В некоторых случаях мы впаивали в пе
для измерения температур трубку, в торцев
отверстие которой было впаяно кварцев
стекло с плоскопараллельными стенками. Ви
ки индуктора при этом слегка раздвигались
месте впая трубки.

В этой аппаратуре, в частности, нами бы
проведена проверка зависимости упругос
пара тантала от температуры по метод
Лэнгмюра ввиду расхождений литературны
данных Лэнгмюра и Молтера [7] (183 *ккал*
атом), Фиске [8] (147 *ккал/г-атом*) и обзора
книге Зейца [9] (>97 *ккал/г-атом*). Нами бы
получено 184 *ккал/г-атом*, что оказалось
очень хорошем совпадении с данными выше
шей в то время работы [10] (185, 5 *ккал/г-атом*

Печь с омическим нагрево
в частности, для получения н
пыленных слоев полупрово
ников. Один из вариантов прибора, пре
назначенного для омического нагрева, показ
на рис. 3. Этот вариант предусматривает охла
дение только вакуумного шлифа (печь — б
водяной рубашки), что удешевляет и облегч
ет ее изготовление. Печь состоит из кварцев
трубы *6* с припаянной к ней рубашкой-хол
дильником *2* для шлифа. Сбоку в печь впаива
ся кварцевый отросток с плоскопараллельн
кварцевой пластинкой *5* для измерения темп
ратур. Снизу впаивался отросток для присоед
нения к вакууму, сверху вставлялась кварц
вая пробка.

В кварцевую пробку были впаяны два отр
стка со шлифами, на которые насаживались ко
паки из молибденового стекла со впаянными
них молибденовыми электродами *1*. В проб
впаивались также кварцевая палочка с пр
паянной к ней кварцевой ширмой, имеющ
вертикальную щель *4*.

В течение опыта щель отводилась повор
том диафрагмы в сторону и лишь во врем
измерения температур устанавливалась прот
плоскопараллельного окошка.

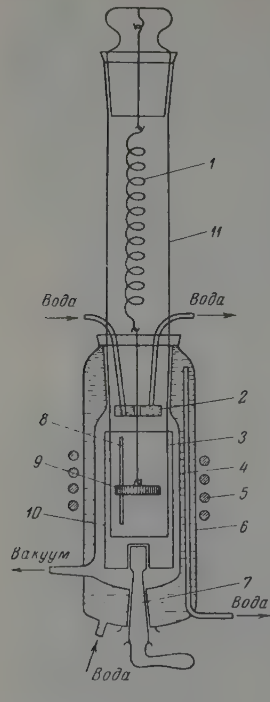


Рис. 2

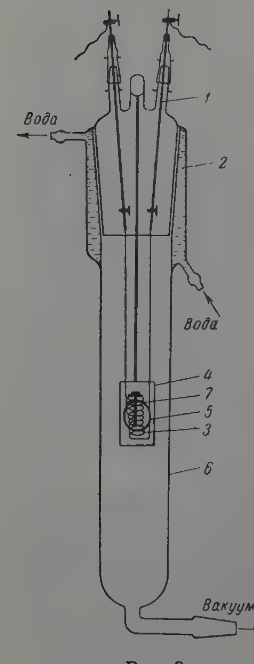


Рис. 3

Во всех этих приборах возникающий в условиях высокого вакуума томный или молекулярный пучок, проходя через щель, проектирует пят- о сублимированного материала на стенки прибора. Поэтому печи этого ипа позволяют использование прореза в диафрагме для напыления тон- ого слоя материала на пластинку, находящуюся около охлаждаемой тенки печи. В этих случаях на пластинке появляется мостик из напылен- ого материала переменной толщины, спадающей от центра к краям. Если еобходим мостик постоянной толщины, то напыляемая пластинка может омещаться на внутренней поверхности диафрагмы, обращенной к источ- ику пучка, который в данном случае может иметь форму цилиндра или пастинки, длинная ось которых параллельна напыляемой пластинке изо- ятора, например кварца.

В процессе сублимации вполне возможно проведение, как обычно, имических реакций в газовой фазе, с напылением на пластинку слоя син- езируемого соединения, в том числе слои полупроводниковых материалов ермисторы и др.)

Выводы

В публикации описаны высоковакуумные печи с вращающейся диафраг- ой, работающие с использованием как омического, так и индукционного агрева. Печи этого типа позволяют избежать значительных ошибок при змерении температур оптическим пирометром (ибо применение вращаю- ихся диафрагм предотвращает запыление окошка парами нагреваемых ве- еств) и могут иметь самое разнообразное применение в физической хи- ии высоких температур.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила
19.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, Докл. АН СССР, **82**, 751, 1952.
. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, Ж. физ. химии, **33**, 771, 1959.
. С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов; Гостехиздат, 1944.
. Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах, Металлургиздат, 1955.
. В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт, В. А. Эпельбаум, Заводск. лаборатория, № 2, 244, 1956. Докл. АН СССР, **104**, 567, 1955.
. Е. И. Смагина, В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт, Заводск. лаборатория, вып. 2, 244, 1956 .
. D. B. Langmuir, L. Molther, Phys. Rev., **55**, 748, 1939.
. M. D. Fiske, Phys. Rev., **61**, 513, 1942.
. F. Seitz, Modern theory of solids, 1940, стр. 3.
. J. W. Edwards, H. L. Johnston, P. E. Blackburn, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 172, 1951.

HIGH VACUUM QUARTZ OVEN WITH ROTATING MEMBRANE FOR HIGH TEMPERATURE. SURFACE TENSION AND OTHER INVESTIGATIONS

V. I. Smirnova **and** ***B. F. Ormont*** *(Moscow)*

Summary

In the communication a description has been given of a high vacuum oven with rota- ng membrane operating by either ohmic or inductive heating. Ovens of such type iminate the considerable errors associated with temperature measurements by means optical pyrometers (because the use of a rotating membrane prevents fogging of the ndow by vapors of the substance undergoing heating) and may find a most varied plication in the physical chemistry of high temperatures.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ОБ УНИПОЛЯРНЫХ ЗАРЯДАХ АЭРОЗОЛЕЙ

В. Д. Решетов

В коллоидной химии хорошо изучены электрокинетические свойст гидрозолей; т. е. коллоидных систем, в которых дисперсионной сред является вода. В частности, установлено, что в гидрозолях имеет мес электрофорез — перенос частиц заряженного гидрозоля соответствен к аноду или катоду (в зависимости от их заряда) без электролиза.

Установлено также, что заряд частиц гидрозоля тесным образом связан с pH сред т. е. с концентрацией в ней ионов водорода. При незначительных изменениях pH м няется знак и величина зарядов частиц гидрозоля. Заряд частиц гидрозоля объя няется обычно избирательной адсорбцией ими анионов или катионов. Вследствие избир тельной адсорбции ионов вокруг частиц гидрозоля образуется двойной электрическ слой. Ближе к частице располагаются преимущественно более адсорбируемые ион Ионы другого знака (так называемые противоионы) располагаются преимуществен во внешнем слое.

Вследствие такого разделения ионов и противоионов частица приобретает опр деленный электрический заряд и потенциал по отношению к дисперсионной среде.

Представляет интерес установить, насколько электрокинетическ явления, присущие гидрозолям, свойственны также и аэрозолям. С эт целью нами были поставлены опыты с некоторыми аэрозолями.

Экспериментальная часть

Установка представляла собою металлическую камеру размером 50 × 50 × 70 с двумя изолированными электродами из нержавеющей стали размером 36 × 14 с установленными на расстоянии 1,6 *см* друг от друга.

На электроды подавался постоянный потенциал 840 V. Средняя точка батареи, веренная при помощи потенциометра, соединялась с корпусом камеры. При помо пульверизатора, головка которого также соединялась с корпусом камеры, в последн создавался туман, представляющий собою сложный аэрозоль. Давление возду подводимого к пульверизатору, составляло около 3 *атм*. Размеры образующихся пель, измеренные при помощи фотомикроскопа, были в пределах от 1 до 100 μ. Одна преобладающим размером были капли радиусом около 5 μ.

Плотность тумана была весьма велика. Распылению подвергались растворы эл тролитов ($NaCl$, $NaHCO_3$, $KMnO_4$, KOH, H_2SO_4), гидрозоли (сернокислый глиноз употребляющийся для коагуляции питьевой воды) и суспензии (глинозем, мел, ка линовая синька и пылевидная почва). Все вещества, исключая марганцевокисл калий, щелочь и кислоту, брались из расчета 1 вес. часть на 10 частей воды.

Проводились опыты также с распыленными веществами (пыль сернокислого г нозема, мел и цемент). Распыление осуществлялось вентилятором, установлен внутри камеры, причем распыляемое вещество предварительно насыпалось на д камеры.

В задачу опытов входило установить факт электрофореза жидкого или тверд аэрозоля и таким образом установить знак заряда, образующегося на частицах, а т же его зависимость от pH растворителя или от кислотной и щелочной реакции тверд распыленных частиц. Туман удерживался в камере обычно несколько часов, после ч пластины электродов отмывались дистиллированной водой, которая затем подверг лась выпариванию. По весовому остатку можно было судить, на каком из электрод происходит преимущественное оседание частиц тумана или пыли. Интенсивность о дания капель туманов из подкисленной или подщелоченной воды проверялась по смытой с электродов воды.

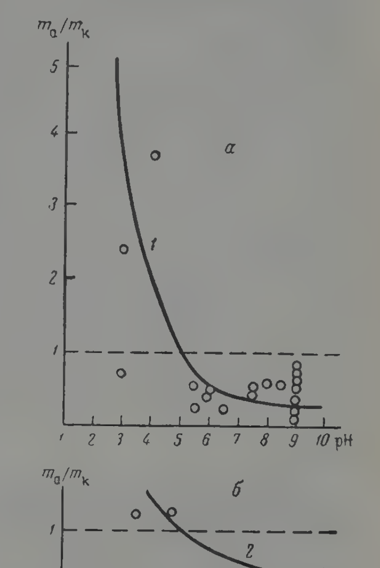
При опытах с пылью электроды слегка смазывались раствором глицерина в в для того, чтобы касающиеся их пылинки не отскакивали под действием электроста ческих сил при касаниях о пластины.

Результаты взвешивания количества веществ, осевших на аноде и ка-
оде в сложных аэрозолях — туманах, даны на рис. 1, *а*.

Если бы капли не имели заряда и электрофорез отсутствовал, отноше-
ие веса осевшего вещества на аноде $m_а$ к весу осевшего вещества на ка-
оде $m_к$: $m_а/m_к$ было бы близко к единице.

ы видим, что кривая, соединяющая эк-
периментальные точки, пересекает значе-
ие ординаты, равное единице, при pH~5.
ля значений pH~5, в том числе и для
Н, близких к 7, отложение идет в основ-
м на катоде, и, значит, частицы тумана
есут на себе положительный заряд. При
ачениях pH>5 частицы несут на себе
рицательный заряд.

Таким образом, в сложном аэрозоле
умане), так же как и в гидрозолях,
ектрофорез свидетельствует о генера-
и на частицах аэрозоля электрического
ряда и потенциала (по отношению к
здуху), причем эти заряды и потенциалы
висят от pH распыленной среды.



На рис. 1, *б* приведены результаты, по-
ченные по электрофорезу пылевидных
розолей. В этом случае pH определялось
к среднее значение pH воды, смытой с
тода и анода (по 2 *см*³). Можно видеть,
о отношение $m_а/m_к=1$ соблюдается толь-
в области pH~5,2. При больших зна-
ниях pH пыль оседает в основном на ка-
де, при меньших — на аноде. Таким об-
зом в пылевидном аэрозоле также наб-
дается электрофорез, свидетельствую-
ий о том, что его частицы несут на себе
ряд. Если частицы пылевидного аэрозо-
имеют значительный кислотный оста-
к, они приобретают отрицательный за-
д, если они имеют значительный щелоч-
й остаток или даже дают реакцию, близ-
ю к нейтральной, то на таких частицах
нерируется положительный заряд.

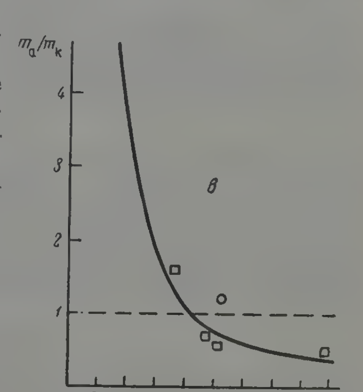


Рис. 1. Отношение весовых остатков осаждения аэрозоля на аноде $m_а$ и катоде $m_к$ при различных значениях pH частиц: *а* — капельный аэрозоль; *б* — пылевидный, *в* — гидрозоль (pH среды)

Для сравнения были проведены опы-
электрофореза с гидрозолями и суспен-
ями из сернокислого глинозема и мела.
этой целью в сосуд с гидрозолем или
спензией опускались два малых элек-
да из нержавеющей стали, и на них
давалось напряжение 4,5 V.

Результаты этих опытов представлены
рис. 1, *б*. Можно видеть, что для из-
нных веществ при pH>5 преобладает
ждение на катоде, а в среде с pH<5
еобладает осаждение на аноде.

Сравнение всех трех кривых осаждения в капельном аэрозоле, пыле-
дном и гидрозоле показывает, что результаты всех опытов вполне ана-
гичны. Таким образом экспериментальные данные подтверждают нали-
электрофореза в обследованных сложных капельных и пылевидных
озолях и дают для избранных веществ примерно такие же качествен-
е результаты в отношении знака заряда частиц, как и в гидрозоле. Это

указывает на некоторую возможность распространения данных о электр
кинетических явлениях в гидрозолях также и на некоторые аэрозол

Механизм генерирования зарядов на частицах аэрозоля, по-видим
му, подобен тому, который принят в применении к гидрозолям. Осново
его является также избирательная адсорбция. Более адсорбируемые ион
концентрируются во внутреннем объеме капель ближе к их центру, а пр
тивоионы преобладают на поверхности.

Подобная схема, по-видимому, справедлива и для пылевидных аэр
золей, поскольку они в той или иной мере имеют адсорбированный сло
влаги. В ходе установления сорбционного равновесия под действием те
лового движения и диффузии отдельные молекулы водяного пара могу
уходить с поверхности капелек или из адсорбированного слоя пылино
унося с собою менее адсорбируемые ионы (противоионы), расположенны
на границе с воздухом, вследствие чего частицы приобретают заряд опр
деленного знака относительно воздуха.

Наши опыты показали, что знак заряда капель и частиц сильно зав
сит от значения pH. Большой кислотности соответствует преимуществе
ная возможность потери в воздух ионов водорода, и частицы приобретаю
отрицательный заряд. При большой концентрации отрицательных ионо
OH^- создаются условия для преимущественной потери отрицательных и
нов, и частица аэрозоля приобретает положительный заряд по отношени
к воздуху.

Для уяснения того, почему нейтральные аэрозоли наблюдаются не при нейтрал
ной реакции частиц (pH-7), а при их кислотной среде с pH, близким к 5, т. е. при пов
шенной концентрации водородных ионов, рассмотрим в упрощенном виде моме
установления сорбционного равновесия.

Допустим, что ионы водорода, лучше адсорбируются водою, проникая в межмол
кулярные пространства, а более крупные ионы гидроксила выталкиваются теплов
движением в поверхностный слой и меньше адсорбируются во внутренних слоях капл

Если $[H^+]_0$ и $[H^+]$ — соответственно концентрации водородных ионов на внутре
ней и внешней границе адсорбирующего слоя или внутри и на поверхности капл
или же, в отношении частицы, на внутренней и внешней границах адсорбированно
слоя влаги, то, исходя из принятого допущения об избирателной адсорбции ионов в
дорода, по закону Больцмана можем записать

$$[H^+] = [H^+]_0 e^{-W/RT},$$

где W — адсорбционный потенциал.

Для того чтобы капля не отдавала ионы преимущественно одного знака и эле
трически не заряжалась, необходимо, чтобы концентрации положительных и отр
цательных ионов на границе с воздухом были равны $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, т.
$pH = 7$.

Взяв логарифм от обеих частей равенства (1), а затем решив уравнение относ
тельно pH, получим для внутренней части капли или внутреннего слоя влаги адсо
бированного частицей

$$pH_0 = 7 - \frac{W}{2,3RT}.$$

Поскольку величина $W/2,3\ RT$ существенно положительна, то из (2) следует, что
стицы не будут нести заряда при некотором значении $pH < 7$, т. е. при некоторой к
слотной реакции.

Действительно, эксперимент дает (для обследованных нами веществ) pH ~
Принимая $T = 295$; $R = 1,985$ *кал/град·моль*, получаем для адсорбционного потенциа
величину

$$W = 2700\ кал\ /\ моль,$$

согласующуюся по порядку с известными значениями ряда адсорбционных пот
циалов.

Таким образом, под действием адсорбционных сил в некотором тонк
слое создается уменьшающаяся к свободной границе поверхностного сл
капли плотность ионов водорода. Из этого рассмотрения также следу
что в случае капли из нейтрального раствора электролита или чистой во
с pH=7 на границе свободной поверхности будут преимущественно ко

центрироваться анионы. Ввиду этого создается возможность для преимущественного отрыва их вместе с молекулами пара и ухода в воздух, причем капля приобретает положительный заряд по отношению к воздуху. Одновременно она приобретает кислотные свойства (благодаря повышенной концентрации ионов водорода). При проведении опытов электрофореза на нашей установке обнаружилось, что pH осадка на катоде как для капельных, так и пылевидных аэрозолей на 0,2—0,4 pH выше, чем на аноде. Это свидетельствует о том, что заряжение частиц в ходе установления избирательного сорбционного равновесия сопровождается некоторым изменением их химизма вследствие ионного обмена со средой.

При помощи нашей установки представилось возможным определить, конечно, весьма приближенно, величину зарядов капель или частиц применявшихся аэрозолей. Попытка вычислить заряд частиц по току между электродами не увенчалась успехом ввиду того, что токи утечки значительно превосходили токи электрофореза. Поэтому заряд частиц вычислялся из сравнения скоростей оседания частиц на электродах под действием двух факторов: хаотического движения и электрофореза.

Разность количеств веществ, осевших на катоде и аноде, равна

$$\frac{m_к - m_а}{\alpha} = vn\tau s, \tag{3}$$

где $m_к$ и $m_а$ — взвешенные количества вещества после выпаривания, α — начальная концентрация раствора, v — скорость движения частиц в электрическом поле, n — число частиц в единице объема, τ — время опыта и s — поверхность пластины.

Скорость движения частиц в электрическом поле может быть определена из равенства электрических сил силам сопротивления движения частиц в воздухе

$$qE = 6\pi r v \eta, \tag{4}$$

где q — заряд частиц, E — напряженность электрического поля между пластинами, r — радиус частиц, η — коэффициент вязкости.

Если бы электрического поля между пластинами не было, на них также происходило бы осаждение частичек аэрозоля под влиянием теплового движения. Осаждение происходило бы примерно в равных количествах на каждой из пластин. При наложении не слишком большого электрического поля, в зависимости от заряда частиц на одной из пластин отложение уменьшится, а на другой увеличится, поэтому можем написать

$$\frac{m_а + m_к}{\alpha} = \frac{1}{3} nc\tau s, \tag{5}$$

где c — скорость теплового движения частиц. Перед правой частью взят множитель $\frac{1}{3}$ в предположении, как это обычно делается в молекулярной физике, что лишь $\frac{1}{3}$ всех частиц движется по нормали к пластинам, а $^2/_3$ частиц движутся по двум другим осям, лежащим в плоскости, параллельной пластинам.

Скорость теплового движения частиц

$$c = \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

их масса при удельном весе раствора γ

$$m = \frac{\frac{4}{3}\cdot\pi r^3 \gamma}{g}.$$

Напряженность электрического поля в единицах *CGSE*

$$E = \frac{V}{300h},$$

где V — в вольтах и h — расстояние между пластинами в сантиметрах.

Учитывая эти соотношения решение уравнений (3), (4) и (5) относительно q дает нам формулу для определения заряда частиц аэрозоля по эффекту электрофореза

$$q = \frac{m_к - m_а}{m_к + m_а} \cdot \frac{450\eta h \sqrt{\pi k T g / r\gamma}}{4{,}8 \cdot 10^{-10} V}. \tag{6}$$

На основании опытов, описанных выше, по этой формуле были подсчитан заряды частиц туманообразного и пылевидного аэрозолей, которые при ведены на рис. 2. Для обоих этих видов аэрозолей максимальный заря частиц оказался в пределах ±150 элементарных зарядов. Заметим, что естественных туманах на каплях на блюдаются заряды в среднем от 50 300 элементарных зарядов.

Наши экспериментальные данны не позволяют судить о том, насколь ко заряд капель или частиц завис от рода растворенного в воде веществ

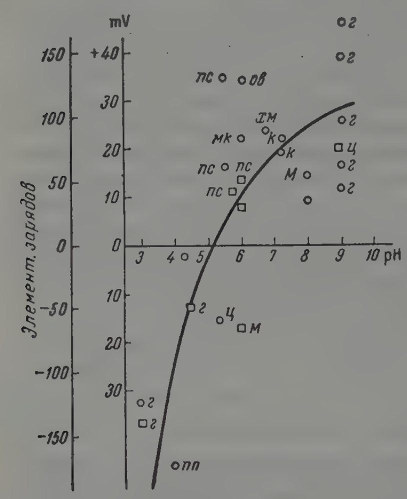


Рис. 2. Элементарный заряд и потенци частиц аэрозоля при различном значен pH распыленного раствора или «сухо вещества: *г* — глинозем, *ц* — цемент, *к* каолин, *м* — мел, *пп*— пылевидная почв *пс* — поваренная соль, *хм* — хлорист магний, *ов* — океаническая вода. Квадр ты с точками при *г* и *ц* означают пылеви ные аэрозоли, все остальные капельны

и его концентрации. Нам удалось подметить связь заряда частиц аэрозо только с pH распыленного раствора. Более подробное исследование это вопроса не входило в нашу задачу.

Обсуждение результатов

Натансон [1] исследовал заряды на каплях, содержащих водные ра творы органических соединений, и обнаружил баллоэлектрический э фект двух видов. По крайней мере один из видов этого эффекта Натанс связывает с процессами избирательной адсорбции ионов на поверхнос капель. Однако мы не имели дела с поверхностно-активными вещес вами, и поэтому полного сравнения наших результатов с данными это автора провести не представляется возможным.

Далее следует сопоставить полученные нами результаты с данными знаке заряда газовых пузырьков в воде и растворах неорганических соле полученными Н. А. Бах и А. Гильман [2]. Эти авторы с большой убед тельностью показали, что в воде и растворах неорганических солей п pH = 7 газовые пузырьки имеют отрицательный заряд (по отношен к воде). Как видим, наши результаты вполне согласуются с этими данным

Несмотря на то, что мы имели дело с аэрозолем, образованным рас лением капель водных растворов в воздухе, результаты аналогичны д ным, полученным путем электрофореза своеобразного гидрозоля, сост щего из пузырьков воздуха в воде. В обоих случаях воздух приобрет отрицательный заряд, а вода—положительный (если только она не слишк сильно подкислена). Значение электрокинетического потенциала при р близком к 7, в наших опытах получилось близким к величине, найден этими авторами. У нас электрокинетический потенциал для pH = 7 вен около 20 mV (рис. 2), у авторов [2] — около 30 mV.

К сожалению, Н. А. Бах и А. Гильман [2] подвергают сомнению (проверки) выводы Кена и Неймана [3, 4], полученные ими еще в 1923 о том, что пузырьки воздуха в щелочном растворе электрически отри тельны, а в кислом — положительны. В наших опытах капли, содер

щие щелочной раствор, заряжались положительно по отношению к воздуху, который, следовательно, приобретал отрицательный заряд. Наоборот, капли, содержащие весьма кислый раствор (pH<5), всегда заряжались по отношению к воздуху отрицательно, а это значит воздух в этом случае приобретал положительный заряд.

Таким образом, наши данные в основном согласуются с данными Кена и Неймана [3, 4]. Совпадение результатов определения знака относительно заряда вода — воздух для случаев гидрозолей (пузырьки воздуха в воде) и аэрозолей (капли в воздухе) указывает на действующую здесь общую закономерность возникновения электрокинетического потенциала на границе вода — воздух в зависимости от кислотных или щелочных свойств водного раствора.

Измерения электрических зарядов пылей в поле плоского конденсатора [5] показали, что пылинки несут на себе разноименные заряды порядка сотен элементарных зарядов, по-видимому, обусловленные трибоэлектричеством. Униполярная слагающая зарядов пылинок, измеряемая отношением n_-/n_+, оказалась весьма незначительной. Возможно, это объясняется недостаточной чувствительностью установки, поскольку униполярная слагающая заряда частиц, обусловленная избирательной сорбцией ионов, не превышает нескольких десятков элементарных зарядов для веществ, дающих нейтральную реакцию. Примечательно, однако, то обстоятельство, что в опытах этих авторов было установлено, что в атмосфере сухого воздуха заряд пылинок меньше, чем в воздухе, содержащем влагу. Между тем трибоэлектричество в случае сухой пыли в сухом воздухе должно было бы проявляться сильнее. В этом отношении находят свое подтверждение изложенные в нашей статье выводы о влиянии на формирование заряда частиц, избирательной сорбции ионов в слое адсорбированной влаги.

Выводы

1. Наблюдающийся электрофорез аэрозолей свидетельствует о генерации на каплях или частицах аэрозоля униполярного заряда.

2. Знак заряда зависит от кислотных и щелочных свойств частиц аэрозоля. Если капли или частицы имеют pH<5, они заряжаются по отношению к воздуху отрицательно, а при значениях pH>5 — положительно. Явление можно объяснить избирательной адсорбцией ионов водорода.

Поступила
19.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Натансон, Ж. физ. химии, 30, 2662, 1956.
2. Н. А. Бах и А. Гильман, Ж. физ. химии, 12, 161, 1938.
3. A. Coehn, Z. Elektrochem, 29, № 1, 1, 1923.
4. A. Coehn, u. H. Neumann, Z. Physik, 20, 54, 1923.
5. Н. Н. Туницкиий, М. В. Тихомиров, И. В. Петрянов, Ж. техн. физики, 10(20), 1940.

ON UNIPOLAR CHARGES OF AEROSOLS

V. D. Reshetov (Moscow)

Summary

The observed electrophoresis of aerosols bears witness to the generation of a unipolar charge on the aerosol droplets or particles. The sign of the charge depends upon the acid or basic properties of the particles. If the particles or droplets have a pH value less than 5 they become charged negative with respect to the air, if higher than 5, they assume a positive charge.

The phenomenon may be explained by the selective adsorption of hydrogen ions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV *1960* *№*

К ВОПРОСУ О КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Ю. И. Козорезов

Экспериментальные данные по алкилированию бензола и его гомол гов олефинами [1—4] свидетельствуют о последовательном характер присоединения алкильных групп к бензольному ядру. Уравнения кин тики последовательной реакции в применении к процессу алкилировани бензола позволяют установить константы скорости реакции алкилиров ния или их соотношение, количественно характеризующее реакционну способность бензола и его гомологов, и, обратно,— по известным ко стантам скорости или их соотношению позволяют определить состав пр дукта алкилирования.

Френсис в статье [5] приводит решение дифференциальных уравнени последовательной многостадийной реакции для частного случая — раве ства всех констант скоростей образования алкилбензолов. Однако теор тические соображения [6] и экспериментальные данные [1—3] показ вают, что константы скорости образования различных алкилбензолов должны быть одинаковыми. Поэтому решение дифференциальных ура нений кинетики последовательной реакции для случая различных знач ний констант скорости представляет значительный теоретический и практ ческий интерес.

Абель [7], а затем В. Г. Плюснин [1] приводят решение дифференциал ных уравнений кинетики последовательной реакции применительно определенным условиям проведения реакции: при постоянстве концентр ции алкилирующего компонента, что далеко не всегда достаточно прос может быть выполнено.

В настоящей работе сделана попытка вывести кинетические уравн ния алкилирования бензола и его гомологов путем интегрирования ди ференциальных уравнений кинетики последовательной многостадийн реакции при различных константах скорости образования алкилбенз лов и при изменяющейся концентрации алкилирующего компонента.

Реакция алкилирования бензола олефинами, являющаяся бимолек лярной, и согласно закону действующих масс для возможных шес ступеней описывается следующей системой дифференциальных уравнени

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 (c - x_1) y;$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 (x_1 - x_2) y;$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_3 (x_2 - x_3) y;$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_4 (x_3 - x_4) y;$$

$$\frac{dx_5}{dt} = k_5 (x_4 - x_5) y;$$

$$\frac{dx_6}{dt} = k_6 (x_5 - x_6) y,$$

где y — концентрация алкилирующего компоненты; $k_1, k_2, \ldots, k_6$ — константы скорости образования соответствующих алкилбензолов, $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_6$ — число молей соответственно моно-, ди- и т. д. алкилбензолов, образующихся при реакции, c — исходное число молей бензола.

Для приведения уравнений (2) — (6) к интегрируемой форме разделим их на уравнение (1) и, обозначив отношения скоростных констант через a_i:

$$\frac{k_2}{k_1} = a_2; \quad \frac{k_3}{k_1} = a_3; \quad \frac{k_4}{k_1} = a_4; \quad \frac{k_5}{k_1} = a_5; \quad \frac{k_6}{k_1} = a_6.$$

получим дифференциальные уравнения первого порядка:

$$\frac{dx_2}{dx_1} = a_2 \frac{x_1 - x_2}{c - x_1}; \tag{7}$$

$$\frac{dx_3}{dx_1} = a_3 \frac{x_2 - x_3}{c - x_1}; \tag{8}$$

$$\frac{dx_4}{dx_1} = a_4 \frac{x_3 - x_4}{c - x_1}; \tag{9}$$

$$\frac{dx_5}{dx_1} = a_5 \frac{x_4 - x_5}{c - x_1}; \tag{10}$$

$$\frac{dx_6}{dx_1} = a_6 \frac{x_5 - x_6}{c - x_1}. \tag{11}$$

Полученные уравнения решаются методом последовательного интегрирования: подстановкой решения предыдущего уравнения в последующее. При этом последующее уравнение становится уравнением первого порядка, которое решается известными способами.

Интегрируя (7) — (11) и для удобства подставляя в полученные решения новую переменную $X = 1 - x_1 / c$, представляющую собой долю непрореагировавшего бензола, получим следующие уравнения:

$$x_2 = c\left[1 - \frac{a_2}{a_2 - 1} X - \frac{1}{1 - a_2} X^{a_2}\right]; \tag{12}$$

$$x_3 = c\left[1 - \frac{a_2 a_3}{(a_2 - 1)(a_3 - 1)} X - \frac{a_3}{(1 - a_2)(a_3 - a_2)} X^{a_2} - \frac{a_2}{(1 - a_3)(a_2 - a_3)} X^{a_3}\right]; \tag{13}$$

$$x_4 = c\left[1 - \frac{a_2 a_3 a_4}{(a_2 - 1)(a_3 - 1)(a_4 - 1)} X - \frac{a_3 a_4}{(1 - a_2)(a_3 - a_2)(a_4 - a_2)} X^{a_2} - \right.$$
$$\left. - \frac{a_2 a_4}{(1 - a_3)(a_2 - a_3)(a_4 - a_3)} X^{a_3} - \frac{a_2 a_3}{(1 - a_4)(a_2 - a_4)(a_3 - a_4)} X^{a_4}\right]; \tag{14}$$

$$x_5 = c\left[1 - \frac{a_2 a_3 a_4 a_5}{(a_2 - 1)(a_3 - 1)(a_4 - 1)(a_5 - 1)} X - \frac{a_3 a_4 a_5}{(1 - a_2)(a_3 - a_2)(a_4 - a_2)(a_5 - a_2)} X^{a_2} - \right.$$
$$- \frac{a_2 a_4 a_5}{(1 - a_3)(a_2 - a_3)(a_4 - a_3)(a_5 - a_3)} X^{a_3} - \frac{a_2 a_3 a_5}{(1 - a_4)(a_2 - a_4)(a_3 - a_4)(a_5 - a_4)} X^{a_4} -$$
$$\left. - \frac{a_2 a_3 a_4}{(1 - a_5)(a_2 - a_5)(a_3 - a_5)(a_4 - a_5)} X^{a_5}\right]; \tag{15}$$

$$x_6 = c\left[1 - \frac{a_2 a_3 a_4 a_5 a_6}{(a_2 - 1)(a_3 - 1)(a_4 - 1)(a_5 - 1)(a_6 - 1)} X - \right.$$
$$- \frac{a_3 a_4 a_5 a_6}{(1 - a_2)(a_3 - a_2)(a_4 - a_2)(a_5 - a_2)(a_6 - a_2)} X^{a_2} -$$
$$- \frac{a_2 a_4 a_5 a_6}{(1 - a_3)(a_2 - a_3)(a_4 - a_3)(a_5 - a_3)(a_6 - a_3)} X^{a_3} -$$
$$- \frac{a_2 a_3 a_5 a_6}{(1 - a_4)(a_2 - a_4)(a_3 - a_4)(a_5 - a_4)(a_6 - a_4)} X^{a_4} -$$
$$- \frac{a_2 a_3 a_4 a_6}{(1 - a_5)(a_2 - a_5)(a_3 - a_5)(a_4 - a_5)(a_6 - a_5)} X^{a_5} -$$
$$\left. - \frac{a_2 a_3 a_4 a_5}{(1 - a_6)(a_2 - a_6)(a_3 - a_6)(a_4 - a_6)(a_5 - a_6)} X^{a_6}\right]. \tag{16}$$

Так как число молей бензола и образовавшихся алкилбензолов c_0, c_2, ..., c_6 к моменту времени t выражается равенствами:

$$c_0 = c - x_1;$$
$$c_1 = x_1 - x_2;$$
$$c_2 = x_2 - x_3,$$
$$c_3 = x_3 - x_4;$$
$$c_4 = x_4 - x_5;$$
$$c_5 = x_5 - x_6;$$
$$c_6 = x_6,$$

то, подставив в них значения x_1, x_2, ..., x_6 из (12) — (16), получ систему уравнений, выражающих состав алкилата ко времени t в зав симости от глубины превращения бензола:

$$c_0 = cX; \qquad \text{(1}$$

$$c_1 = c\left[\frac{1}{a_2 - 1}X + \frac{1}{1 - a_2}X^{a_2}\right], \qquad \text{(1}$$

$$c_2 = c\left[\frac{a_2}{(a_2 - 1)(a_3 - 1)}X + \frac{a_2}{(1 - a_2)(a_3 - a_2)}X^{a_2} + \frac{a_2}{(1 - a_3)(a_2 - a_3)}X^{a_3}\right]; \qquad \text{(1}$$

$$c_3 = c\left[\frac{a_2a_3}{(a_2 - 1)(a_3 - 1)(a_4 - 1)}X + \frac{a_2a_3}{(1 - a_2)(a_3 - a_2)(a_4 - a_2)}X^{a_2} + \right.$$
$$\left. + \frac{a_2a_3}{(1 - a_3)(a_2 - a_3)(a_4 - a_3)}X^{a_3} + \frac{a_2a_3}{(1 - a_4)(a_2 - a_4)(a_3 - a_4)}X^{a_4}\right]; \qquad \text{(2}$$

$$c_4 = c\left[\frac{a_2a_3a_4}{(a_2 - 1)(a_3 - 1)(a_4 - 1)(a_5 - 1)}X + \frac{a_2a_3a_4}{(1 - a_2)(a_3 - a_2)(a_4 - a_2)(a_5 - a_2)}X^{a_2}\right.$$
$$+ \frac{a_2a_3a_4}{(1 - a_3)(a_2 - a_3)(a_4 - a_3)(a_5 - a_3)}X^{a_3} + \frac{a_2a_3a_4}{(1 - a_4)(a_2 - a_4)(a_3 - a_1)(a_5 - a_4)}X^{a_4}$$
$$\left. + \frac{a_2a_3a_4}{(1 - a_5)(a_2 - a_5)(a_3 - a_5)(a_4 - a_5)}X^{a_5}\right] \qquad \text{(2}$$

$$c_5 = c\left[\frac{a_2a_3a_4a_5}{(a_2 - 1)(a_3 - 1)(a_4 - 1)(a_5 - 1)(a_6 - 1)}X + \right.$$
$$+ \frac{a_2a_3a_4a_5}{(1 - a_2)(a_3 - a_2)(a_4 - a_2)(a_5 - a_2)(a_6 - a_2)}X^{a_2} +$$
$$+ \frac{a_2a_3a_4a_5}{(1 - a_3)(a_2 - a_3)(a_4 - a_3)(a_5 - a_3)(a_6 - a_3)}X^{a_3} +$$
$$+ \frac{a_2a_3a_4a_5}{(1 - a_4)(a_2 - a_4)(a_3 - a_4)(a_5 - a_4)(a_6 - a_4)}X^{a_4} +$$
$$+ \frac{a_2a_3a_4a_5}{(1 - a_5)(a_2 - a_5)(a_3 - a_5)(a_4 - a_5)(a_6 - a_5)}X^{a_5} +$$
$$\left. + \frac{a_2a_3a_4a_5}{(1 - a_6)(a_2 - a_6)(a_3 - a_6)(a_4 - a_6)(a_5 - a_6)}X^{a_6}\right]; \qquad \text{(}$$
$$c_6 = x_6. \qquad \text{(}$$

Полученные уравнения позволяют решить две основные задачи:

1) по известному соотношению скоростных констант и доли превра ния ароматического компонента определить состав продукта реакции алкилата;

2) по известному составу алкилата определить соотношение конст скорости реакции алкилирования.

По уравнениям (18) — (21) для соотношений констант скорости и пропилирования на фтористоводородном катализаторе бензола 1 : 0, : 0,3 : 0,15 и изопропилбензола — 1 : 0,4 : 0,2, найденных В. Г. Плюсь ным [2, 3], были подсчитаны концентрации алкилбензолов в продукт

еакции при различной степени превращения бензола. Полученные рас-
етные данные, а также для сравнения экспериментальные данные
. Г. Плюснина приведены в табл. 1 и 2, из которых видна их достаточно
довлетворительная сходимость.

Таблица 1

Содержание алкилбензолов в продукте алкилирования бензола пропиленом, мол. %

Бензол	Изопропилбензол		Диизопропилбензол		Триизопропилбензол		Тетраизопропилбензол	
Экспер. и принятое ля расчета)	расч.	экспер.	расч.	экспер.	расч.	экспер.	расч.	экспер.
82	17,5	16,5	2,5	1,3				
74	22,5	22,6	2,7	3,4				
46,6	38,0	43,7	12,4	9,0	2,1	0,6		
34,4	41,2	42,3	21,1	19,8	2,5	3,5		
19,4	37,5	41,8	35,5	30,8	6,0	8,0		
15,9	35,0	40,5	39,0	35,4	9,0	8,2		
8,0	26,3	26,0	47,1	46,0	16,9	15,7	2,1	4,3
3,2	15,8	19,1	49,8	50,4	26,7	24,4	5,5	2,8
0,8	6,5	5,3	41,7	45,0	39,0	35,4	13,5	13,5
0,6	5,3	3,0	39,3	29,5	40,9	45,3	14,0	21,0

Таблица 2

Содержание алкилбензолов в продукте алкилирования изопропилбензола пропиленом, мол. %

зопропилбензол	Диизопропилбензол		Триизопропилбензол		Тетраизопропилбензол	
экспер.	расч.	экспер.	расч.	экспер.	расч.	экспер.
74	24,6	22,2	1,2	3,8		
68,2	29,4	28,0	2,0	3,7		
53,2	40,6	38,7	5,4	6,1	0,7	1,6
26,4	53,8	55,3	17,9	14,5	2,0	3,8
19,7	54,2	54,0	23,1	21,0	3,0	5,3
19,5	53,8	53,5	23,3	21,5	3,1	5,6
12,2	51,5	52,5	30,5	30,2	5,8	5,1
9,2	48,8	47,7	34,5	34,2	7,5	8,9
4,1	39,7	41,8	42,4	39,8	13,8	14,3
2,4	33,5	36,5	45,5	41,1	18,6	20,0
2,0	31,5	27,7	46,2	48,0	20,4	22,4
1,1	25,6	19,3	47,5	49,6	25,8	30,0

В связи с тем, что моноалкилпроизводные обычно являются целевыми
одуктами в процессе алкилирования, может представлять интерес опре-
ление максимального выхода моноалкилпроизводного по известному
тношению скоростных констант. Эта задача решается путем обычного
собa исследования функции c_1 [уравнение (18)] на максимум. Взяв про-
водную от c_1 по X и приравняв ее нулю, находим значение x, соответ-
ующее максимальному значению выхода моноалкилпро зводного:

$$X = a_2^{1/(1-a_2)}. \tag{24}$$

Подставив (24) в (18), получаем общее выражение для максимального
чения моноалкилпроизводного

$$c_1^{\text{макс}} = ca_2^{a_2(1-a_2)}. \tag{25}$$

Максимальный выход моноалкилпроизводного для бензола и изопр пилбензола, вычисленный по уравнению (25), равняется соответственн 40,9% и 54,3%, что довольно близко к экспериментальным значения приведенным в табл. 1 и 2.

Кинетические уравнения (18) — (23), выведенные для шести возмож ных ступеней замещения, очевидно, применимы к любому гомологу бе зола; при этом число возможных ступеней алкилирования и соответстве но число уравнений, определяющих состав алкилата, будет меньше.

Следует отметить, что уравнения (18) — (23), полученные для реакци алкилирования бензола непредельными углеводородами, применимы в обще ко всем реакциям замещения водородных атомов в бензольном ядр носящих последовательный необратимый характер.

Выводы

1. Дается решение дифференциальных уравнений скорости реакц алкилирования бензола непредельными углеводородами для возможн шести ступеней замещения.

2. Полученные уравнения позволяют по известным соотношениям ко стант скорости образования алкилбензолов определять состав алкилпр дукта в зависимости от степени превращения бензола и, обратно, по с ставу продукта реакции — устанавливать соотношение констант скорос образования алкилбензолов.

Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт

Поступила 26.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Плюснин, Н. М. Родигин, Ж. физ. химии, **31**, 2066, 1957.
2. В. Г. Плюснин, А. Н. Лысенко и Е. П. Бабин, Ж. физ. химии, 2229, 1957.
3. В. Г. Плюснин. и А. П. Лысенко, Ж. физ. химии, **31**, 2464, 1957.
4. В. Г. Плюснин, Химическая переработка нефтяных углеводородов. Тр. В союзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газ Изд-во Академии наук СССР, 1956, стр. 396.
5. A. W. Francis and E. Emmett Reid., Industr. and Engng Chem., 1194, 1946.
6. П. Г. Сергеев, Хим. пром-сть, № 4, 1956.
7. E. Abel, Z. phys. Chem., **56**, 559, 1906.

KINETIC EQUATIONS FOR THE ALKYLATION OF BENZENE BY UNSATURAT HYDROCARBONS

Yu. I. Kozorezov (Grozny)

Summary

The solution of the differential equations for the rate of alkylation of benzene unsaturated hydrocarbons has been presented for the possible six stages of substituti

From known ratios of the rate constants of formation of the alkylbenzenes the equati permit the composition of the alkyl product with respect to the degree of conversio benzene to be determined and vise versa from the composition of the products to determ the ratio of the rate constants of alkylbenzene formation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 6

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ПРИ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

В. А. Журавлев и А. А. Кужелюк

Электронные явления играют важную роль в катализе. Еще Л. В. Пи-ржевский [1] обратил внимание на потенциалы различных катализато-ов при разложении перекиси водорода. Электронные представления в тализе особенно плодотворно развились в последние годы [2, 3]. Поэто-у представляется целесообразным изучение электрических явлений, со-утствующих каталитическим реакциям.

Экспериментальная часть

Нами были измерены электродвижущие силы гальванического элемен-, одним электродом которого является катализатор, вторым электро-м — проводник, не влияющий на скорость реакции, а электролитом — створ, в котором происходит каталитическая реакция. Такой «гальвано-талитический» элемент нами предложен впервые.

Измерение зависимости э. д. с. такого элемента от температуры казало, что ход этой зависимости имеет минимум, характерный толь- для каталитической реакции. При замене растворов, в которых оисходит каталитическая реакция, другими электролитами, в которых талитическая реакция не происходит, зависимость э. д. с. от темпе-туры приобретает плавный характер, минимум отсутствует. Нами ли выбраны как наиболее простые и доступные реакции разло-ния H_2O_2 и $KMnO_4$. Их водные растворы служили электролитами. ним электродом был стержень из материала, не влияющего на д каталитической реакции. В качестве такого электрода мы выбрали ольный стержень. Вторым электродом служили различные катализато-. Для первой — CuO, ZnO, Fe_2O_3, Al_2O_3, MnO_2, для второй — Fe_2O_3,), MnO_2. Катализаторы изготовлялись следующим образом.

О к и с ь м е д и. Тонкие слои окиси меди получались на угольных ржнях электролизом. Расчетная толщина покрытий для различных ржней была от $4\cdot10^{-4}$ до $4\cdot10^{-2}$ *см*. Полученный на стержнях тонкий ой меди окислялся до окиси меди в электрической печи в течение 20— мин. при 350—400°.

Образцы окиси цинка приготовлялись аналогичным способом.

О к и с ь ж е л е з а. Порошок окиси прессовался в специально изго-тленной форме под давлением 8000 *кг/см*^{2}. Образцы цилиндрической рмы диаметром 1,8 *см* и высотой 2,2 *см* обжигались в течение 3 час. в бчатой печи при 600°.

Аналогично были приготовлены образцы окиси алюминия и двуокиси рганца.

Образцы окиси меди и окиси цинка приготовлялись как электролизом, и прессованием порошков.

Обжиг двуокиси марганца производился при 500°, а окиси цинка при 4 °.

Гальванический элемент с одним электродом — катализатором и элек-литом — раствором, в котором происходит каталитическая реакция,

имел небольшие размеры и помещался в водяную баню. Температура в дяной бани регулировалась при помощи терморегулятора и поддержив лась с точностью ±0,5°. Измерения проводились в области температ 20—90°. Были приняты меры для удаления выделяющегося кислород Э. д. с. такого элемента измерялась компенсационным методо Скорость каталитического разложения перекиси водорода опред лялась по изменению ее концентрации за единицу времени. Последня определялась титрованием, затем рассчитывалась константа k скорости. Скорость каталитического разложения раствора $KMnO_4$ определялась тем же самым методом. Размеры электрода-катализатора для всех образцов были всегда одинаковыми.

Электролит	Катализатор	Электродвиж щая сила, т
H_2O_2	Al_2O_3	190
	CuO	230
	Fe_2O_3	238
	ZnO	290
	MnO_2	500
$KMnO_4$	Fe_2O_3	400
	ZnO	450
	MnO_2	560

Так как в исследуемом интервале температур разложения растворов H_2O_2 и $KMnO_4$ может происходить и без катализатора, что в известной мере может исказить результаты измерений, всегда употреблялся контрольный раствор без катализатора при т кой же температуре, как и раствор с катализатором. Данные для раствор контрольного и с катализатором сравнивались между собой. Была так измерена термо-э. д. с. в цепи при отсутствии раствора, установлено, ч возникающие при нагревании термо-э. д. с. не могут влиять на резул тат измерения. Результаты измерений э. д. с. элементов, в которых од из электродов является катализатором, для различных катализатор при 20° и с концентрацией перекиси водорода $N = 0{,}096$ *моль/л* $KMnO_4$ $N = 0{,}109$ *моль/л*, сведены в таблицу.

Измерение зависимости э. д. с. описанного выше элемента от тем ратуры показало, что эта зависимость при наличии каталитической реакц отлична от такой же зависимос в случае отсутствия реакции.

Рис. 1

Результаты измерений для р твора перекиси водорода с ка лизатором Fe_2O_3 представлены рис. 1.

Для других катализаторов, также для раствора $KMnO_4$ лучены аналогичные результат

Нижняя кривая рис. 1 пр ставляет изменение э. д. с. при личии каталитической реакц Ход этой кривой сложен: внача при увеличении температуры э. д возрастает, достигая максиму примерно при 50°, а затем дальнейшем увеличении темпе туры она уменьшается, дости минимума при 65°, после чего вновь возрастает.

Если в элементе раствор перекиси водорода заменить другим элект литом, в котором каталитическая реакция не происходит, например с бым раствором серной кислоты, то зависимость э. д. с. от темпера ры представится, как и для обычного гальванического элеме прямой линией (верхняя линия рис. 1). Это свидетельствует о том, сложный ход нижней кривой обусловлен наличием каталитической реакц

Между изменением э. д. с. элемента с изменением температу и изменением скорости каталитической реакции существует тес

связь. Мы измеряли скорости каталитической реакции и рассчитывали константу скорости k при различных температурах одновременно с измерением э. д. с. В этих измерениях при различных температурах начальные концентрации перекиси водорода брались одинаковыми, т. е. при переходе от одной температуры к другой, реагирующий раствор заменялся свежим. Для э. д. с. бралось ее значение в начале реакции.

Результаты измерений для реакции разложения перекиси водорода с катализатором Fe_2O_3 представлены на рис. 2.

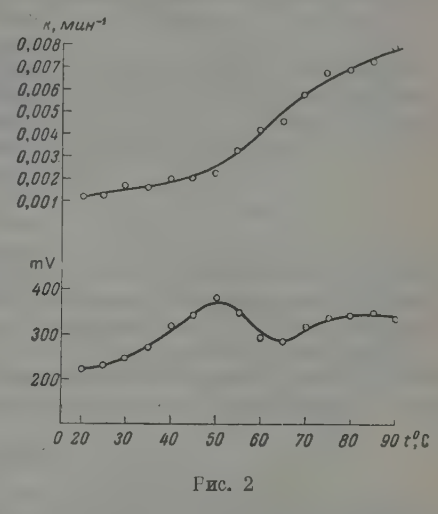


Рис. 2

Здесь нижняя кривая изображает зависимость э. д. с. элемента от температуры, а верхняя — зависимость от температуры константы k скорости каталитической реакции. Сопоставление этих кривых показывает, что наибольшее увеличение константы скорости реакции (наибольший подъем верхней линии) наблюдается тогда, когда э. д. с. элемента падает. Это указывает на тесную связь между э. д. с. элемента и ходом каталитической реакции.

Аналогичную связь мы получили и для других вышеупомянутых катализаторов, а также для каталитической реакции разложения раствора $KMnO_4$.

Описанная связь между э. д. с. элемента, одним электродом которого является полупроводниковый катализатор, и константой скорости каталитической реакции, дает возможность наблюдать за ходом реакции, не нарушая ее течения, путем измерения э. д. с. Заметим, что между работой выхода электрона из поверхности катализатора, измеренной виброметром и скоростью реакции окисления CO до CO_2 на CuO, наблюдалась аналогичная зависимость [4].

Нами исследована также зависимость э. д. с. от концентрации перекиси водорода при различных температурах. Результаты для катализатора Fe_2O_3 представлены на рис. 3. Ход э. д. с. в зависимости от температуры при различных концентрациях представлен на рис. 4.

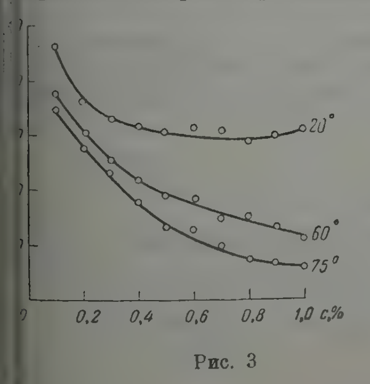


Рис. 3

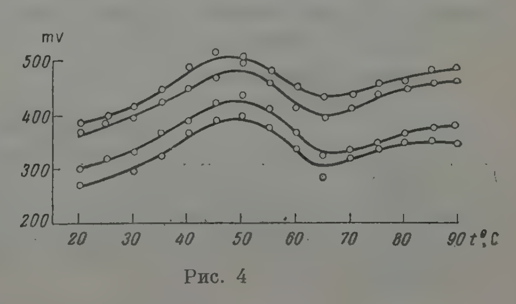


Рис. 4

Из рис. 4 видно, что положение минимума э. д. с. не зависит от концентрации и при изменении последней не смещается. Нами измерена также зависимость э. д. с. от разности концентраций у электродов. Электроды из одинакового вещества, не являющегося катализатором, поме-

щались в растворы различных концентраций, разделенных полупрони цаемой перегородкой. Измерения показали, что изменение э. д. с. в зави симости от разности концентраций происходит так же, как в обычном кон центрационном элементе, т. е. отсутствуют минимум и максимум. Эт обстоятельство свидетельствует о том, что минимум, наблюдав шийся нами для э. д. с. при измене нии температуры, не может быть объяс нен изменением скорости каталитичес кой реакции при повышении темпера туры и соответствующим изменением концентрации перекиси водорода у поверхности катализатора. Э. д. с. рас сматриваемого элемента во время ката литической реакции не остается посто янной, а меняется со временем, при одних катализаторах проходя через максимум, при других — прибли жаясь к некоторому постоянному значению. Это изменение для катали затора F_2O_3 при 20° с раствором перекиси водорода представлено на рис. 5

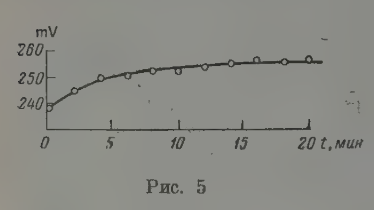


Рис. 5

При сопоставлении э. д. с. и константы скорости нами для определен ности бралась электродвижущая сила в начале реакции, хотя с равным результатом могла быть взята максимальная электродвижущая сила.

Выводы

1. Гальванический элемент, одним электродом которого является ка тализатор, вторым электродом — проводник, не влияющий на скорост реакции, а электролитом — раствор, в котором происходит каталити ческая реакция, может быть использован для изучения некоторых элек трических процессов, сопутствующих каталитическим реакциям.

2. Зависимость от температуры э. д. с. описанного выше гальвани ческого элемента при наличии каталитической реакции имеет максимум и минимум, чем отличается от аналогичной зависимости в случае отсут ствия каталитической реакции.

3. Положение максимума и минимума э. д. с. описанного элемента не зависит от концентрации раствора, являющегося электролитом.

4. Ход изменения э. д. с. не может быть объяснен образованием в результате реакции концентрационного элемента.

5. Э. д. с. изменяется со временем, приближаясь к некоторой пос тоянной величине.

6. Между температурными зависимостями э. д. с и константой ско рости каталитической реакции существует связь: наибольшее прира щение константы скорости каталитической реакции наблюдается тогда, когда э. д. с. элемента падает.

Львовский медицинский институт

Поступила 23.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Писаржевский и В. А. Ройтер, Тр. V Менделеевского съезда 10, 1928.
2. С. З. Рогинский и Ф. Ф. Волькенштейн, Тр. Всесоюзного сове щания по катализу, 9, 1950.
3. С. З. Рогинский, Проблема кинетики и катализа, 8, 5, 1955.
4. В. И. Ляшенко и И. И. Степко, Проблемы кинетики и катализа, 8 180, 1955.

ELECTROMOTIVE FORCES IN SOME CATALYTIC REDUCTION REACTIONS

***V. A. Zhuravlev* and *A. A. Kuzhelyuk* (L'vov)**

Summary

The dependence of the electromotive force on the temperature of a galvanic cell of hich one electrode is a catalyst and the electrolyte is the solution in which the cata-ytic reaction takes place has been determined.

The temperature dependence in the presence of a catalytic reaction has been shown to ossess a maximum and minimum. A relation exists between the above temperature de-endence and the rate constant of the catalytic reaction, the greatest increase in value of he rate constant taking place when the electromotive force of the cell falls.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ ХРОМА НА ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. А. Баландин и И. Д. Рождественская

В настоящее время имеется ряд работ, посвященных изучению процесса восстановления окиси хрома. Термодинамическим расчетом показано, что объемное восстановление данной окиси водородом при 50[0°] невозможно [1]. Однако в работе [2] отмечается, что при обработке окиси хрома водородом происходит переход проводимости из *p*-типа в *n*-ти[п]. Одновременно с этим наблюдается изменение каталитической активност[и]. Так, на восстановленной окиси дейтероводородный обмен протекает зн[а]чительно быстрее, чем на окисленном образце [3]. Вода является ядом этой реакции, причем на отравление окисленного образца идет значител[ь]но меньше воды, чем на отравление восстановленной окиси хрома [4]. Восстановленный образец является активным катализатором для гидр[и]рования этилена, окисленный — вообще неактивен [5]. В работе Л. Альтмана и А. В. Фроста [6], наоборот, отрицается влияние обработ[ки] окиси хрома водородом на ее каталитическую активность. Показано, ч[то] препараты, обработанные в токе CO_2 или H_2, обладали одинаковой акти[в]ностью при дегидрировании циклогексана.

Целью настоящей работы было выяснить, как меняются каталитиче[с]кие свойства окиси хрома при обработке ее в токе азота и в токе водород[а]. Интересно было также оценить роль микропримесей, содержащихся [в] катализаторе, которые при обработке различными газами могут нах[о]диться в различном валентном состоянии и влиять на каталитическ[ие] свойства образцов. С этой целью в качестве исходного материала для пр[и]готовления катализатора была взята азотнокислая соль хрома мар[ок] «ч. д. а.» и «ч.».

Активность катализаторов определялась в реакциях дегидрогенизац[ии] и дегидратации изопропилового спирта в дегидрогенизации циклогекс[а]на, так как эти реакции протекают селективно и при достаточно низк[их] температурах. По величинам энергий активации этих реакций были опр[е]делены величины энергий связи атомов H, C и O с поверхностью кажд[о]го из образцов. Такое определение проводилось при помощи кинетическо[го] метода [7].

Экспериментальная часть

Опыты проводились на обычной каталитической установке проточного типа. [Ре]агирующее вещество подавалось с постоянной объемной скоростью при помощи [ав]томатического датчика [8]. Жидкие продукты реакции отделялись в приемнике с [об]ратным холодильником, а газообразные продукты собирались в газометре с постоянн[ым] нижним уровнем над насыщенным раствором поваренной соли. Газ анализировал[ся] на приборе ВТИ. В жидком катализате производилось определение ацетона оксимн[ым] титрованием [9], в случае разложения изопропилового спирта, и определение соде[р]жания бензола рефрактометрически, в случае дегидрогенизации циклогексана. Д[ля] каждого опыта бралось 5 *мл* катализатора. Скорость подачи реагирующего вещест[ва] составляла 0,167 *мл/мин*. Объем выделяющегося газа (V_0 *мл/мин*) приводился к но[р]мальным условиям. Катализатор перед каждым опытом обрабатывался при 500° в [те]чение 2 час. в токе того газа, которым проводилась предварительная обработка с цел[ью] удаления продуктов реакции с поверхности катализатора.

Были применены следующие исходные вещества: изопропиловый спирт: т. кип. 8[2°], $n_D^{20,0}$ 1,3777; циклогексан: т. кип. 81°, n_D^{20} 1,4265. Водород, полученный электролиз[ом]

раствора едкого натра, очищался от примеси кислорода пропусканием над палладированным асбестом при 190°. Азот очищался от кислорода пропусканием над восстановленной медью при 400° и над медью, отложенной на кизельгуре, при 186°. Осушка газов производилась пропусканием их через колонны с прокаленным силикагелем. Образцы катализатора были приготовлены из азотнокислого хрома марки «чистый» —образец № 1 и из марки «ч. д. а.»— образец № 2. Методика приготовления следующая: к 1 N раствору азотнокислого хрома приливался по каплям 10%-ный раствор аммиака при механическом перемешивании при комнатной температуре до слабощелочной реакции (проба с фенолфталеином). Осадок отмывался дистиллированной водой от NO_3' (проба с дифениламином) и от OH'. Чистота отмывки контролировалась по pH-метру. Осадок фильтровался и подсушивался при 120°. Разложение гидроокиси хрома до окиси производилось при постепенном повышении температуры до 500° (в течение приблизительно 6 час.) и выдерживании образцов при этой температуре в течение 10 час. в токе азота (образцы 1a и 2a) и в токе водорода (образцы 1b и 2b).

Результаты опытов. 1. Направление реакции. Каждый из полученных образцов катализатора проводил разложение изопропилового спирта в направлениях дегидрогенизации и дегидратации. Газообразные продукты реакции на 99% состояли из водорода и пропилена. Повышение температуры способствовало протеканию реакции дегидратации. Дегидрогенизация циклогексана также протекала без образования побочных продуктов. Результаты опытов сведены в табл. 1. Кажущаяся энергия активации была вычислена по уравнению Аррениуса.

2. Расчет энергий связи атомов H, C и O с поверхностью каждого из образцов. Расчет энергий связи кинетическим методом производился на основании определенных в настоящей работе энергий активации дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и дегидрогенизации циклогексана, а также с использованием термохимических значений энергий связи между отдельными атомами молекулы [10]. Получены следующие данные:

Образец 1a $Q_{НК} = 57{,}0$; $Q_{СК} = 23{,}9$; $Q_{ОК} = 52{,}1$.

Образец 1b $Q_{НК} = 60{,}0$; $Q_{СК} = 27{,}0$; $Q_{ОК} = 33{,}9$.

Образец 2a $Q_{НК} = 66\ 1$; $Q_{СК} = 22{,}1$; $Q_{ОК} = 41{,}5$.

Образец 2b $Q_{НК} = 66{,}3$; $Q_{СК} = 22{,}8$; $Q_{ОК} = 41{,}5$.

Таблица 1

Каталитические свойства изученных образцов окиси хрома

Образцы окиси хрома	Разложение *изо*-C_3H_7OH						Дегидрогенизация C_6H_{12}						
	Темп. реакции, °C	v_0H_2, *мл/мин*	v_0H_2O, *мл/мин*	% непр.	ε_{H_2}	ε_{H_2O}	Темп. реакции, °C	v_0H_2, *мл/мин*	ε_{H_2}	$Q_{НК}$	$Q_{СК}$	$Q_{ОК}$	$x \cdot 10^{-8}$
1a	264—304	5,2—13,1	0,8—3,0	12,4—18,7	14,5	20,3	362—416	6,5—34,2	26,7	57,0	23,9	52,1	22,0
2b	252—291	3,7—11,0	0,5—3,5	12,0—27,0	21,3	27,1	339—402	10,3—32,2	17,6	60,0	27,0	33,9	96,6
2a	250—295	4,3—10,5	0,3—2,0	5,7—15,6	10,3	24,3	331—403	6,0—25,8	15,8	66,1	22,1	41,5	21,0
2b	241—295	4,0—10,7	0,3—2,6	6,4—19,3	9,5	23,1	335—395	11,1—32,8	14,5	66,3	22,8	41,5	21,0

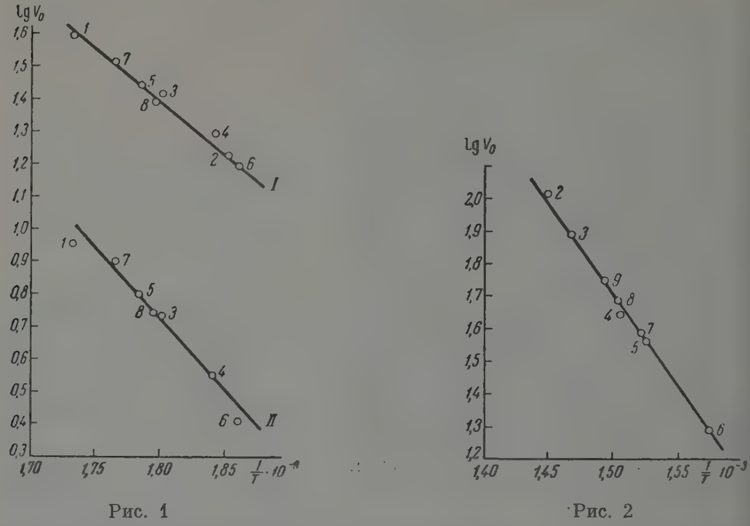


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Разложение изопропилового спирта на образце 1а: *I* — $\varepsilon_{H_2} = 14,5$ *ккал/мо* $k_{0H_2} = 8,4 \cdot 10^6$; $\varepsilon_{H_2}/\lg k_{0H_2} = 2,4$; *II* — $\varepsilon_{H_2O} = 20,3$ *ккал/моль*; $k_{0H_2O} = 3,3 \cdot 1$ $\varepsilon_{H_2O}/\lg k_{0H_2O} = 2,7$

Рис. 2. Дегидрогенизация циклогексана на образце 1а. $\varepsilon_{H_2} = 26,7$ *ккал/моль*; $k_{0H_2} = 1,97 \cdot 10^9$; $\varepsilon_{H_2}/\lg k_{0H_2} = 2,9$

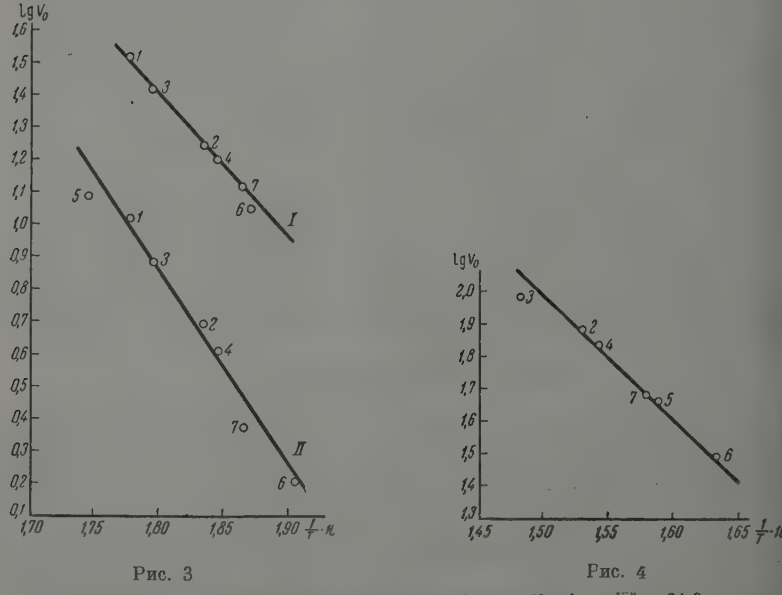


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Разложение изопропилового спирта на образце 1b: *I* — $\varepsilon_{H_2} = 21,3$ *ккал/мол* $k_{0H_2} = 4,0 \cdot 10^8$; $\varepsilon_{H_2}/\lg k_{0H_2} = 2,5$; *II* — $\varepsilon_{H_2O} = 27,1$ *ккал/моль*; $k_{0H_2O} = 1,9 \cdot 10$ $\varepsilon_{H_2O}/\lg k_{0H_2O} = 2,6$

Рис. 4. Дегидрогенизация циклогексана на образце 1b $\varepsilon_{H_2} = 17,6$ *ккал/моль*; $k_{0H_2} = 3,9 \cdot 10^6$; $\varepsilon_{H_2}/\lg k_{0H_2} = 2,7$

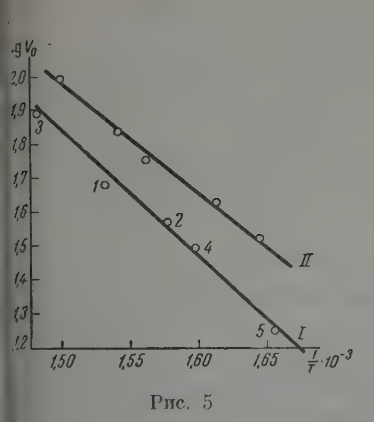


Рис. 5

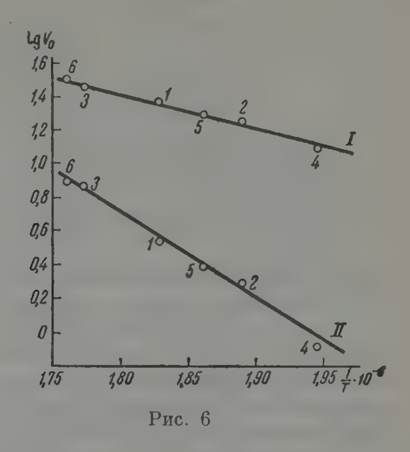
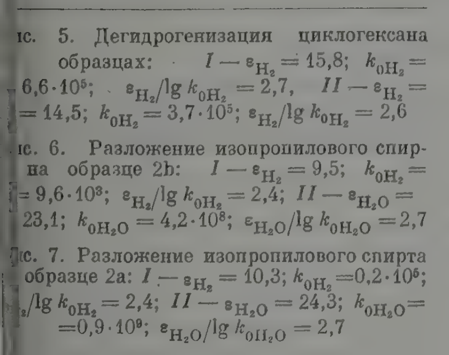


Рис. 6


ис. 5. Дегидрогенизация циклогексана образцах: I — $\varepsilon_{H_2} = 15{,}8$; $k_{0H_2} = 6{,}6\cdot10^5$; $\varepsilon_{H_2}/\lg k_{0H_2} = 2{,}7$, II — $\varepsilon_{H_2} = 14{,}5$; $k_{0H_2} = 3{,}7\cdot10^5$; $\varepsilon_{H_2}/\lg k_{0H_2} = 2{,}6$

ис. 6. Разложение изопропилового спирта на образце 2b: I — $\varepsilon_{H_2} = 9{,}5$; $k_{0H_2} = 9{,}6\cdot10^3$; $\varepsilon_{H_2}/\lg k_{0H_2} = 2{,}4$; II — $\varepsilon_{H_2O} = 23{,}1$; $k_{0H_2O} = 4{,}2\cdot10^8$; $\varepsilon_{H_2O}/\lg k_{0H_2O} = 2{,}7$

ис. 7. Разложение изопропилового спирта образце 2a: I — $\varepsilon_{H_2} = 10{,}3$; $k_{0H_2} = 0{,}2\cdot10^6$; $_{H_2}/\lg k_{0H_2} = 2{,}4$; II — $\varepsilon_{H_2O} = 24{,}3$; $k_{0H_2O} = 0{,}9\cdot10^9$; $\varepsilon_{H_2O}/\lg k_{0H_2O} = 2{,}7$

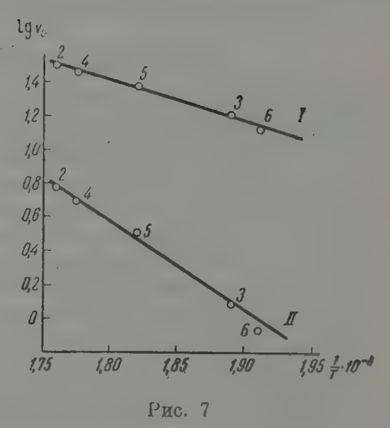


Рис. 7

3. Определение тепловых эффектов, наблюдаемых на образцах окиси ома в момент пуска изопропилового спирта. Процессы дегидрогениза-и и дегидратации спиртов являются процессами эндотермическими. нако в момент пуска изопропилового спирта на окись хрома происхо-т сильное разогревание, затем температура снижается, и наблюдается ычный эндотермический эффект. Подобное выделение тепла в первый мент реакции, по-видимому, объясняется гидратацией поверхности 1].

Величины тепловых эффектов, оцененные методом дифференциальной рмопары, одинаковые у образцов 1a, 2a и 2b (~22°) и отличаются от личины этого эффекта у образца 1b (~11°) (рис. 9).

4. Инактивация каждого из полученных образцов окиси хрома водой отношении дегидрогенизации циклогексана. Окись хрома является ак-вным катализатором дегидрогенизации циклогексана. Однако после опы-в с изопропиловым спиртом активность ее резко падает. Это объясняется аимодействием воды, выделяющейся при разложении спирта, с поверх-стью катализатора. Это взаимодействие оказывается достаточно силь-м, так как регенерация в токе азота или водорода при 500° в течение -4 час. активности не восстанавливает. Для примера в табл. 2 приведены нные опытов по инактивации образца 2a. Для образцов 1a, 1b и 2b полу-ны аналогичные результаты.

Опыты с парами воды, пропущенными между опытами с циклогекса-м, также приводят к отравлению катализатора.

Таблица 2

Реакция *	Темп. реакции, °C	$v_0 H_2$, мл/мин	$v_0 H_2O$, мл/мин	% непред.
Дегидрогенизация циклогексана	380	17,5	—	—
Разложение изопропилового спирта	290	9,3	1,6	14,8
Дегидрогенизация циклогексана	377	3,6	—	—
Разложение изопропилового спирта	291	10,8	1,9	15,0
Дегидрогенизация циклогексана	382	4,8	—	—

* Между опытами проводилась регенерация катализатора в токе азота при 500° в течение 2 час.

5. Определение величин магнитной восприимчивости изученных о разцов и их рентгеноструктурный анализ *. Измерение магнитной во приимчивости образцов [12], проведенное при 20° и напряженности по $H = 2000$ э, дало следующие результаты:

Образец 1a $\chi = 22{,}0 \cdot 10^{-6}$; образец 1b $\chi = 96{,}6 \cdot 10^{-6}$.
Образец 2a $\chi = 21{,}0 \cdot 10^{-6}$; образец 2b $\chi = 21{,}0 \cdot 10^{-6}$.

Была исследована зависимость χ от H, причем выяснилось, что ес образцы 1a, 2a и 2b являются типичными антиферромагнетиками, то обр зец 1b обладает ярко выраженными ферромагнитными свойствами.

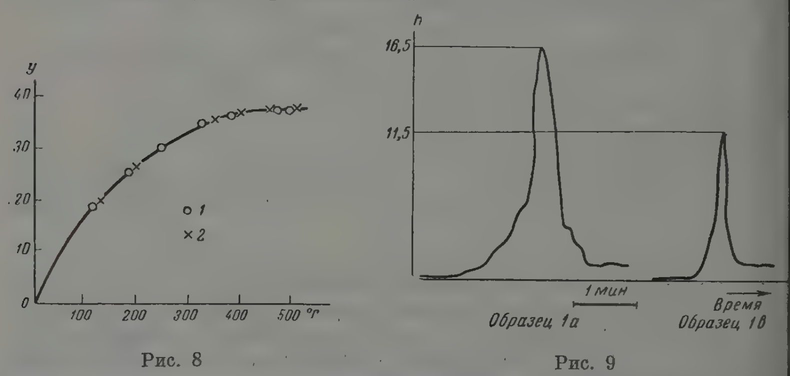


Рис. 8 Рис. 9

Рис. 8. Изменение веса гидроокиси хрома с температурой при разложении ее: 1 — в т азота и 2 — в токе водорода

Рис. 9. Тепловые эффекты, записанные методом дифференциальной термопары, блюдаемые в момент соприкосновения паров изопропилового спирта с поверхност образцов окиси хрома

Рентгенограммы образцов, обработанных в токе азота или водоро оказались совершенно тождественными и соответствуют α-Cr_2O_3.

6. Инактивация образца 1b азотом (табл. 3) в отношении дегидроге зации циклогексана. Образец 1b, активный катализатор дегидрогениза циклогексана, в результате 10-часовой обработки азотом при 500° п ностью терял свою активность. Последующая обработка водородом при э же температуре приводила к некоторому увеличению активности, одна полностью восстановить ее исходное значение не удалось. При этом про ходила десорбция азота с поверхности катализатора в виде аммиака, подтвердила качественная проба с фенолфталеином. Образцы 1a и 2a ине ны к обработке азотом в этой реакции, активность образца 2b снижает

* Авторы выражают благодарность А. А. Слинкину за проведение магнит измерений и участие в обсуждении полученных результатов.

Таблица 3

Инактивация образца 1b азотом в отношении дегидрогенизации циклогексана

Условия обработки катализатора	Темп. реакции	$v_0 H_2$, *мл/мин*	$\chi \cdot 10^{-6}$
Исходный образец	382	20,0	96,6
H_2, 500°, 2 часа	386	21,5	96,6
N_2, 500°, 10 час.	396	0	51,0
H_2, 500°, 9 час.	390	16,1	91,0

о весьма незначительно. В реакции разложения изопропилового спирта и один из изученных образцов в результате обработки азотом своей активности не изменил.

7. Изучение разложения гидроокиси хрома при помощи гравиметрического метода. Для того чтобы оценить скорость дегидратации гидроокиси хрома в токе азота и в токе водорода, были поставлены опыты со взвешиванием на пружинных весах Мак-Бена. Как видно из рис. 8, разложение в обоих случаях протекает практически с одинаковой скоростью.

Обсуждение результатов

О возможности поверхностного восстановления окиси хрома. Из сопоставления активности образцов 2а и б (полученных из азотнокислого хрома марки «ч. д. а.») следует, что на образце, обработанном водородом, скорость дегидрогенизации циклогексана в 1,5 раза больше, чем на образце, обработанном азотом, скорость дегидратации изопропилового спирта также увеличивается приблизительно в 1,5 раза, скорость дегидрогенизации остается при этом постоянной. Одновременно с этим происходит повышение содержания непредельных углеводородов в газообразных продуктах реакции, полученных при разложении изопропилового спирта, на 24% по сравнению с количеством непредельных, образующихся на невосстановленной окиси хрома. Однако величины энергий активации изученных реакций и величины энергий связи атомов H, C и O с поверхностью каждого из образцов весьма близки между собой (см. табл. 1).

Различие в активностях образцов, обработанных в токе азота и в токе водорода, не может быть объяснено существованием двух типов окиси хрома — рентгеноаморфной и кристаллической. Известно, что температура самораскаливания зависит от атмосферы газа, в которой производилось обезвоживание образца, и от скорости нагрева. Так, например, для окиси хрома при способе приготовления, близком к нашему, температура самораскаливания образца, обработанного в токе азота при медленном нагреве, равна приблизительно 350° [13], образец, прогретый в водороде час. при 400°, имеет температуру самораскаливания 410° [14]. Каталитические свойства аморфной и кристаллической окиси хрома сильно различаются. Для аморфного образца характерно высокое значение энергии активации дегидрогенизации циклогексана. Приводятся следующие значения: $\varepsilon_{H_2} = 33{,}4$ *ккал/моль* [14], $\varepsilon_{H_2} = 33{,}0$ *ккал/моль* [15].

Для кристаллических образцов окиси хрома, в зависимости от способа их получения, энергия активации этой реакции находится в пределах 3,0—19,2 *ккал/моль* [14]. В нашем случае способ приготовления катализаторов таков, что и в токе водорода, и в токе азота должны быть получены кристаллические образцы. Это подтверждено рентгеноструктурным анализом. Таким образом различие каталитических свойств образцов 2а и б не связано с изменением структуры массивной окиси хрома.

Различие в свойствах образцов не может быть объяснено также различной интенсивностью дегидратации гидроокиси хрома в присутствии раз-

личных газов, как это предполагается в работе [14]. Изучение разложен образцов окиси хрома при помощи термогравиметрического метода пок зало, что в наших условиях разложение в токе азота и в токе водорода пр текает практически с одинаковой скоростью. Эти опыты свидетельству также об отсутствии заметного восстановления окиси хрома при 500 Определение удельной поверхности восстановленного образца объемны методом по адсорбции метилового спирта при 25° дало $S = 56$ *м²/г*. Расч показывает, что восстановление монослоя поверхности сопровождает столь малым изменением в весе, что уловить его при помощи весового м тода не представляется возможным.

На вероятность поверхностного восстановления окиси хрома указ вается в работах [2—5, 16—18]. При этом, по-видимому, не происход образования новой фазы, а имеет место частичное удаление ионов О с поверхности катализатора, что приводит к увеличению числа дефект (типа *F*-центров), как это было рассмотрено в нашей предыдущей рабо [19]. Увеличение числа подобных дефектов сопровождается одновреме ным изменением электропроводности и каталитической активности. Де ствительно, как показано в работах, обработка окиси хрома водород приводит к переходу ее из *p*-типа проводимости в *n*-тип [2], причем пре полагается, что хемосорбция водорода протекает на тех же активных це трах, которые ответственны за электропроводность [16]. Отмечается та же, что восстановленная часть поверхности, по-видимому, и является т поверхностью, на которой протекает дегидрогенизация углеводород [17].

О влиянии микропримесей на каталитическ свойства окиси хрома. Известно, что окись хрома диамагни на, ее магнитная восприимчивость $\chi = 18—22 \cdot 10^{-6}$ [20]. В другой рабо для образцов окиси хрома, различными способами приготовленных, пр водятся значения $\chi = 23{,}6—25{,}9 \cdot 10^{-6}$ [21]. Высказано предположение, ч небольшие различия в величинах обусловлены не способом приготовлени а наличием загрязнений, главным образом, небольших количеств хемис бированных газов. Из ферромагнитных соединений окиси хрома изве ны: кристаллическая двуокись хрома CrO_2 с $\chi = 6{,}0 \cdot 10^{-1}$ и монохром хрома $Cr^{3+}(Cr^{6+}O_4)_3$ с $\chi = 3{,}5 \cdot 10^{-1}$ [14].

В работе [20а] авторам удалось получить ферромагнитное соедин ние окиси хрома с $\chi = 59 \cdot 10^{-6}$ при ее обработке водородом при 800—1000 Как показано в настоящей работе, образцы окиси хрома 1а и 1b, получе ные из азотнокислого хрома марки «чистый», в результате обработки аз том или водородом имеют различные значения магнитной восприимчивост Если для первого $\chi = 22{,}0 \cdot 10^{-6}$, то для второго $\chi = 96{,}6 \cdot 10^{-6}$. Увелич ние магнитной восприимчивости почти в 4,5 раза не может быть связа с восстановлением окиси хрома, так как образцы катализатора, пригото ленные из азотнокислого хрома «ч. д. а.», не показали какого-либо и менения в χ при обработке в азоте или водороде. Следовательно, объя нение в наблюденном различии магнитной восприимчивости следует и кать в наличии микропримеси, которая при обработке различными газ ми может быть в различном валентном состоянии и обладать различны свойствами.

В нашем случае возможной микропримесью может быть железо, кот рое в невосстановленном образце должно содержаться в виде α - Fe_2 [22], так как образец 1а является типичным антиферромагнетиком, а в во становленной окиси в виде ферромагнитных Fe_3O_4 или Fe. Действительн химический анализ на железо рабочих образцов окиси хрома показал н личие 0,0795% железа. При этом, очевидно, восстановление протека до металлического железа, так как восприимчивость образца после оп тов с циклогексаном или после обработки его атомарным водородом пра тически не менялась и оставалась равной $\chi = 101 \cdot 10^{-6}$. Следовательн изменение магнитной восприимчивости данных образцов окиси хрома п

бработке ее водородом при 500° связано с восстановлением антиферромаг-
нетика α-Fe_2O_3 в ферромагнитное металлическое железо.

Наряду с этим имеет место также изменение каталитических свойств образцов. Из табл. 1 следует, что наличие железа в восстановленном образце окиси хрома (образец 1b) не изменяет кинетики дегидрогенизации циклогексана, наличие α-Fe_2O_3 в невосстановленном образце (образец 1a) приводит к значительному уменьшению скорости реакции и увеличению энергии активации с 15,8 до 26,7 *ккал/моль*.

В случае разложения изопропилового спирта на окиси хрома, обработанной водородом и содержащей железо (образец 1b), происходит увеличение количества непредельных углеводородов в газообразных продуктах реакции на 16—75% в зависимости от температуры по сравнению с образцом 2b. Одновременно с этим имеет место резкое увеличение энергий активации ε_{H_2} и ε_{H_2O}. Энергия активации дегидрогенизации спирта увеличивается с 9,5 до 21,3 *ккал/моль*, а энергия активации дегидратации с 23,1 о 27,1 *ккал/моль*. На оси хрома, обработанной азотом и содержащей -Fe_2O_3, также наблюдается увеличение количества непредельных, увеличение энергии активации дегидрогенизации спирта с 10,3 до 14,5 *ккал/моль* и уменьшение энергии активации дегидратации с 24,3 до 20,3 *ккал/моль*, по сравнению с образцом 2a.

Как отмечалось выше, азот не является инертным газом для образца b в отношении дегидрогенизации циклогексана. Так, 10 часовая обработка азотом при 500° приводит к полной инактивации образца. Отравление катализатора, по-видимому, связано с хемосорбцией азота атомами железа, расположенными на поверхности образца и являющимися оставной частью активного центра, на котором протекает дегидрогенизация углеводорода. Это подтверждается также различием в величинах тепловых эффектов, наблюдаемых на окиси хрома в момент пуска изопропилового спирта. Так, на образцах 1a, 2a и 2b величины тепловых эффектов одинаковы, в то время как на образце 1b, содержащем железо, эта величина приблизительно вдвое меньше.

Выводы

1. Показано, что обработка окиси хрома водородом приводит к восстановлению ее поверхностного слоя. Восстановление сопровождается изменением каталитической активности и селективности действия образцов реакциях дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и егидрогенизации циклогексана. Найденные энергии активации изученых реакций и энергии связи водорода, углерода и кислорода с поверхностью образцов, обработанных в токе азота или водорода, остаются без зменения.

2. Восстановление поверхностного слоя окиси хрома не сопровождается зменением магнитной восприимчивости ($\chi = 21{,}0 \cdot 10^{-6}$). Различия в этих личинах, которые наблюдаются в отдельных случаях, обусловлены наичием микропримесей.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила
30.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

Bull. Bur. Mines (USA), № 436, 1942; J. Iron and Steel Inst. Japan, **160**, 261, 1948.
P. B. Weisz, C. D. Prater, K. D. Rittehouse, J. Chem. Phys., **21**, 2236, 1953.
S. E. Voltz, S. Weller, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5227, 1953.
S. E. Voltz, S. Weller, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5231, 1953.
S. Weller, S. E. Voltz, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4695, 1954.
Л. С. Альтман, А. В. Фрост, Химия твердого топлива, 8, 490, 1937

7. А. А. Баландин, Ж. общ. химии, 16, 793, 1946.
8. А. М. Левит, Л. Х. Фрейдлин, Заводск. лаборатория, 16, 244, 195
9. Бауэр, Анализ органических соединений, 1953, стр. 207.
10. В. Н. Кондратьев, Успехи химии, 26, 861, 1957.
11. Л. М. Роев, А. Н. Теренин, Докл. АН СССР, 124, 373, 1959.
12. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н № 9, 1054, 1958.
13. Y. Turkevich, H. Fehrer, H. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 63, 112 1941.
14. Т. В. Роде, Докт. диссертация, ИОНХ АН СССР, М., 1957.
15. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, Г. Лившиц, Ж. общ. хими 7, 131, 1937.
16. R. Chaplin, P. R. Chapman, R. H. Griffith, Nature, 172, 77, 195
17. E. J. Dickinson, Trans. Faraday Soc., 40, 70, 1944.
18. W. E. Garner, F. E. T. Kingman, Nature, 126, 352, 1930.
19. А. А. Баландин, И. Д. Рождественская, Ж. физ. химии, 34, 87 1960.
20. а) W. H. Albrecht, E. Wedekind, Z. anorgan. und allgem. Chem 210, 105, 1933; б) Y. Turkevich, J. Chem. Phys., 12, 345, 1944.
21. S. S. Bhatnagar, A. Cameron, E. H. Harbard, P. L. Kapu A. King, B. Prakash, J. Chem. Soc., 1433, 1939.
22. S. R. Eldo, A. B. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5385, 1957.

EFFECT OF SURFACE REDUCTION OF CHROMIUM OXIDE ON ITS CATALYTIC PROPERTIES

A. A. Balandin **and** ***I. D. Rozhdestvenskaya*** *(Moscow)*

Summary

It is found that the prolonged treatment of chromium oxide with hydrogen a 500° leads to reduction of the surface layer. The reduction is accompanied b varying catalytic activity and specificity with respect to the decomposition of isopropy alcohol and dehydrogenation of cyclohexane.

The activation energies of these reactions and bond energies of hydrogen carbon and oxygen with the surface of specimens treated with hydrogen or nit rogen were found to be similar.

The reduction of the surface layer of chromium oxide is not accompanied b changes in the magnetic susceptibility ($\chi = 21{,}0 \cdot 10^{-6}$). The variations in thes values, observed in some cases, are due to the presence of impurities.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ РАЗНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖДУ Sn И СПЛАВАМИ Sn—Te И ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА СПЛАВАХ Sn—Te

В. А. Кузнецов, М. П. Клевцова, Л. С. Загайнова, Л. С. Вайнтрауб и Т. А. Коробова

А. Н. Фрумкин на основании исследования электрокапиллярных явлений на амальгамах таллия [1] указал, что разность потенциалов между металлами, находящимися в точках нулевых зарядов, по своей природе аналогична, а по величине близка к контактной разности потенциалов между теми же металлами в вакууме. Это указание дало ключ к решению так называемой проблемы Вольта, т. е. вопроса об источнике электродвижущей силы гальванического элемента. Со стороны электрохимиков предпринимались неоднократные попытки экспериментальной проверки положения А. Н. Фрумкина [1].

Так, С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг [2] измерили контактную разность потенциалов между ртутью и 12%-ной амальгамой таллия и показали, что она близка к разности потенциалов нулевых зарядов ртути и амальгамы. Точное совпадение контактной разности с разностью потенциалов нулевого заряда, в соответствии с представлениями А. Н. Фрумкина, не обязательно. При определениях потенциалов нулевого заряда металлы находятся в контакте с электролитом. Этот контакт приводит к адсорбции растворителя на поверхности металла и к некоторому смещению потенциала нулевого заряда металла. Адсорбционные эффекты на разных металлах могут быть различны, вследствие чего вызываемое адсорбцией растворителя смещение потенциала нулевого заряда одного металла не будет полностью компенсировано аналогичным процессом для другого металла. Поэтому следует ожидать близкого соответствия контактных разностей и разностей потенциалов нулевого заряда, но не точного их равенства.

О. Чалтыкиан и М. Проскурнин [3] провели определение контактной разности потенциалов между ртутью и разбавленными амальгамами натрия. Они нашли, что контактная разность сильно растет в области малых концентраций натрия в амальгаме (от 0 до 0,0033 вес.%), а затем меняется незначительно. Недавно В. А. Смирнов и Л. И. Антропов [4] получили аналогичную зависимость для потенциалов нулевого заряда амальгам натрия в растворе NaOH. Однако смещения этих потенциалов амальгам оказались больше (на 0,4—0,5 V), чем соответствующие контактные разности потенциалов. Эту разницу вряд ли можно приписать отмеченным выше адсорбционным эффектам, так как концентрация амальгам мала.

Рассматривая аналогию между контактной разностью потенциалов и разностью потенциалов нулевого заряда металлов, чаще всего имеют в виду работу С. В. Карпачева и М. В. Смирнова [5]. В этой работе показано, что контактная разность потенциалов между Sn и Pb, Bi и Tl, Sn и Tl действительно близка к разности потенциалов нулевого заряда этих же пар металлов. Однако необходимо учитывать следующее: измерения контактных разностей потенциалов в работе [5], в отличие от работ [2] и [3], производились на покоящихся металлах. Между тем известно [6, 7], что при остаточном давлении порядка 10^{-6} *мм* рт. ст. на необновляемой поверхности мономолекулярный слой химически активного газа, например кислорода, образуется за несколько секунд. Можно поэтому предполагать, что полученные авторами [5] значения контактных разностей потенциалов относятся не к чистым поверхностям металлов, а к поверхностям, покрытым адсорбированными газами, в том числе и кислородом, сильное влияние которого на работу выхода общеизвестно [8]. Такой вывод подтверждается и тем, что авторы не наблюдали изменения контактных разностей потенциалов при повышении давления от 10^{-6} до 10^{-3} *мм* рт. ст.

Конструкция прибора была такова, что жидкие расплавленные металлы находились в непосредственной близости друг к другу и, поскольку при температуре опыта они имеют заметную упругость пара, не была исключена возможность загрязнения одного металла другим.

В связи с неодинаковой геометрией анодов авторы [5] производили пересчеты характеристик диода. Эти пересчеты, по-видимому, давали определенную ошибку. Известно [8], что при разной геометрии анодов для получения величины контактной разности потенциалов можно применить метод экстраполяции характеристик до нулевого значения тока. Если воспользоваться этим методом и определить по первоначальным данным авторов контактные разности потенциалов, то они будут отличаться от тех, которые получены авторами путем пересчета характеристик диода.

Из сказанного следует, что вполне надежного экспериментального материала, подтверждающего приведенное выше предположение А. Н. Фрумкина, имеется еще немного *. Поэтому получение такого материала представляет несомненный интерес. В связи с этим нами было предпринято исследование контактных разностей потенциалов между Sn и сплавами Sn — Te и электрокапиллярных явлений на сплавах Sn — Te. Выбор сплавов Sn — Te как объектов исследования был обусловлен следующими обстоятельствами. Хотя растворимость теллура в олове при 450° невелика (не превышает 0,7% [10]) и, следовательно, изучить сравнительно концентрированные по теллуру сплавы не представлялось возможным, резкое отличие теллура от олова как по величине поверхностного натяжения, так и по положению потенциалов нулевого заряда давало основание предполагать, что теллур будет поверхностно-активным по отношению к олову, и контактная разность потенциалов между Sn и сплавами Sn — Te будет заметной даже при небольших концентрациях теллура в сплавах. Измерения производились при 450°.

Экспериментальная часть

Реактивы. Олово было получено путем зонной перекристаллизации олова, выпускаемого Свердловским реактивным заводом. Исходный образец был подвергну[т] 25 зонным перекристаллизациям. По окончании перекристаллизации производился спектральный анализ металла, взятого из разных мест по длине слитка. Анализ по[-]казал, что в средней части слитка не было никаких загрязнений. Эта часть слитк[а] была вырезана, переплавлена в вакууме и использовалась в исследованиях. Теллу[р] получался путем двухкратной возгонки технического теллура. Хлориды лития и калия, из которых приготовлялся электролит для исследования электрокапиллярных явле[-]ний, были перекристаллизованы несколько раз из бидистиллированной воды, высу[-]шены и сплавлены сначала раздельно, затем совместно в пропорциях, отвечающи[х] эвтектическому составу.

Аппаратура**. Для определения контактной разности потенциалов межд[у] Sn и сплавами Sn — Te был использован метод смещения характеристик диода. Учи[-]тывая приведенные выше замечания по методике эксперимента, мы решили:

1. Отказаться от применения покоящихся металлов и проводить опыты так, чтоб[ы] обеспечивалось непрерывное обновление поверхности металла. Последнее достиг[а]лось тем, что в качестве анода использовалась струя металла, вытекающая из капи[л]ляра. Расчеты показали, что в этом случае при давлении 10^{-6} *мм* рт. ст. адсорбир[о]ванными газами покроется лишь весьма малая часть поверхности металла (1—2%

2. Удалить остатки кислорода из аппаратуры путем многократной промывки водородом и откачки после каждой промывки.

3. Предотвратить загрязнение основного металла металлом, идущим на образ[о]вание сплава. С этой целью последний вводился в прибор в запаянной ампуле, кот[о]рая разбивалась лишь после снятия характеристики для основного металла.

Прибор для измерений контактной разности потенциалов изображен на рис. Он изготовлялся из молибденового стекла и по своей конструкции аналогичен прибо[ру] О. Чалтыкиана и М. Проскурнина [3], но имел, в сравнении с указанным прибор[ом,] и существенные изменения, вызванные условиями проведения опыта при повышенн[ых] температурах.

Основная рабочая часть прибора состоит из баллонов *1* и *2*, соединенных др[уг] с другом посредством капилляра *3* и трубки *4*. В баллон *1* впаивались электрод[ы:] молибденовый цилиндр диаметром около 13 *мм* и длиною 15 *мм* и две вольфрамов[ые] нити накала диаметром 0,12 *мм* и длиною около 20 *мм*. К баллону *1* припаивался рез[ер]вуар *5*, в который сливался металл после окончания измерений. Подвод тока к стру[й]ке металла осуществлялся молибденовой проволокой *6*, впаянной в расширение н

---

* В литературе есть много данных о работах выхода электронов для тверд[ых] металлов, из которых могут быть рассчитаны контактные разности потенциал[ов.] Однако надежность этих данных также весьма невелика, что подтверждается, напр[и]мер, сравнением результатов, приводимых в [8, 9].

** Аппаратура и методика снятия электрокапиллярных кривых см. [11].

...илляром. Выходное отверстие в баллоне 2 закрывалось стеклянной пробкой, при...нной к стержню 7, в верхней части которого был впаян железный стержень. Это ...рстие открывалось при помощи электромагнита 8. В верхнюю часть баллона 2 по ... прибора впаивалась трубка 9, в которой находился стержень 7. К этой трубке ...паивались трубки 10, 11 и 12. Первая соединяла баллон 2 с устройством, в котором ...одилась ампула 13 с металлом, необходимым для образования сплава, вторая — ...овушкой 14 для жидкого азота, третья — с вакуумной установкой. К баллону 2 ...рхней передней части припаивалась трубка 15, соединяющая его с резервуаром ...основного металла 16.

Подготовка опыта и проведение измерений. В тщательно ...ытый и высушенный прибор прежде всего вводилась ампула 13 и устройство для ...улы в своей верхней части запаивалось. ...диальным хомутиком, надеваемым на труб..., прибор прикреплялся к крышке печи; ...ожение крышки показано на рис. 1 пунк...ными линиями. В крышке имелись три ...рстия, через которые выводились трубки ...2 и 15. К трубке 15 поверх крышки припаи...ся резервуар 16, он соединялся с ней ка...лярами для отфильтровывания расплав...ного металла от механических загрязнений. ...рубке 11 припаивалась ловушка 14 для ...кого азота, а трубка 12 изгибалась поверх ...шки так, чтобы ее верхний конец принял ...изонтальное положение, как показано ...исунке. На горизонтальном участке труб...делалась перетяжка 17, по которой про...одилась потом отпайка прибора от ваку...ой установки. Резервуар 16 заполнялся ...еделенным количеством Sn и запаивался. ...вода для подвода тока к прибору пропус...ись через отверстия в крышке печи и за...илялись на панели, расположенной на ...шке. После этого прибор устанавливался ...вращающейся печи так, что левая его ...ь, в которой находилась ампула 13, не...лько поворачивалась относительно верти...ьной оси и располагалась за плоскостью ...тежа, крышка скреплялась с корпусом ..., на перетяжку 17 и резервуар 16 наде...ись маленькие нагревательные печи и ...бор припаивался к вакуумной установке.

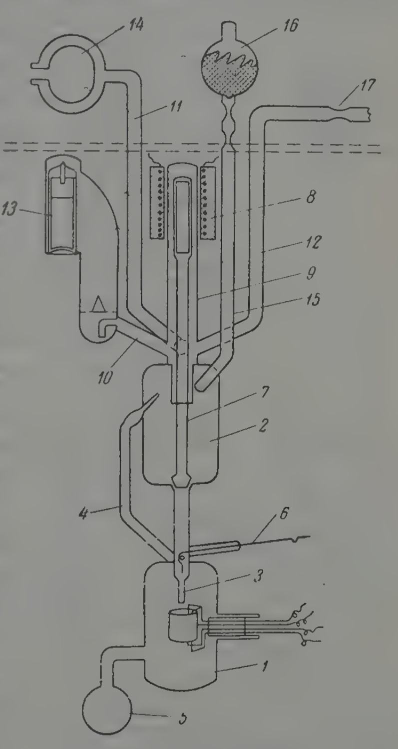


Рис. 1. Прибор для измерения контактной разности потенциалов

Вакуумная установка состояла из фор...уумного насоса ВН-461М и паромасляно...диффузионного насоса ММ-40А. Для из...ений предварительного разрежения при...ялся термопарный вакуумметр ВТ-2, а ...окого — ионизационный — ВИ-3.

Когда в приборе достигалось давление ...ю 10^{-5} *мм* рт. ст, откачка прекраща..., и прибор и вакуумная система за...нялись водородом. Затем откачка возоб...нялась и по достижении давления ...0^{-5} *мм* рт. ст. производилось новое заполне... водородом. Эти операции повторялись 3—4 раза. Водород получался электроли...ски и после обычной химической очистки и сушки пропускался через ловушку ...идким азотом. Затем, продолжая откачку и заполнение системы водородом, при...али к нагреву прибора. Температура в печи повышалась до 200—250°; одновре...но прогревался металл в резурвуаре 16 и место будущей отпайки прибора от уста...ки. Спустя некоторое время нагрев прибора и металла в резервуаре 16 прекращали ...мпература в печи снижалась до 60—70°. Система заполнялась водородом, откачи...ась, а прибор снова нагревался до 250°. Такие периодические нагревы и охлаж...ия, как указывает Дэшман [6], способствуют лучшему удалению паров воды, ад...бированных стеклом. Нагрев и последующее охлаждение повторялись 3—4 раза. ...да промывание прибора и системы водородом заканчивалось, трубка с вакуумным ...ном, по которой подавался водород, отпаивалась от вакуумной установки.

После этого проводилось обезгаживание молибденового цилиндра путем элек...нной бомбардировки. Через нить накала пропускался ток силою 2,75—2,8 A, ...жду нитью и цилиндром создавалось напряжение 700—750 V. Нить работала в ус...иях сильного перегрева, и ток эмиссии достигал постепенно 40—45 mA. Уже при ...е тока 30 mA цилиндр начинал светиться, а повышение ее до 40—45 mA приводило ...ому, что свечение цилиндра становилось красно-белым. Обезгаживание продолжа-

лось обычно 1,5—2 часа. Затем при непрерывной откачке прибор нагревался до тем ратуры 450°. Выдержав его при этой температуре несколько часов так, чтобы давле понизилось до 1—2 · 10^{-5} *мм* рт. ст., начинали окончательный разогрев и распл ление олова в резервуаре *16*. Постепенно, все время наблюдая за давлением в сист производили расплавление олова, которое по трубке *15* перетекало в баллон *2*. Ре вуар *16* отпаивался от прибора на уровне крышки. Расплавление металла все же сколько повышало давление в системе. Поэтому последующая подготовка опыта ключалась в непрерывной откачке прибора до тех пор, пока давление не снижал до 1—2 · 10^{-6} *мм* рт. ст. На это требовалось около 60—70 час. непрерывной раб В это время тщательно прогревалась трубка, соединяющая при с вакуумной установкой и особенно место перетяжки.

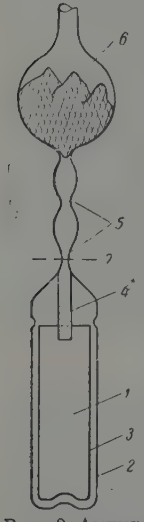


Рис. 2. Ампула с приспособлением для ее заполнения

За 1,5—2 часа до измерений включался ток силою 2 А и н накала разогревалась. Ток эмиссии, несколько возрастая внача быстро достигал постоянной величины. Установление постоянн тока эмиссии за сравнительно короткий период объясняется тенсивным прогревом и обезгаживанием нити во время электр ной бомбардировки. Затем, вливая жидкий азот в ловушку *14* месту перетяжки *17* отпаивали прибор от вакуумной устано узким пламенем паяльной горелки. Ток эмиссии при этом за но не менялся*. После отпайки прибора начинались измерен т. е. снимались характеристики диода сначала для Sn, а затем сплава Sn — Te.

Электрическая схема измерений была аналогична той, ко рая использовалась в работе [3]. На молибденовый цилиндр давалось напряжение 7,5 V по отношению к нити накала. напряжение, как показали предварительные опыты, соответст ет зоне токов насыщения. При помощи электромагнита открывал выходное отверстие в баллоне *2*, и олово начинало вытекать че капилляр. На вытекающую струйку металла от потенциомет ческой схемы подавались положительные по отношению к н накала напряжения от 3 до 5,5 V через 0,25 V. Ток эмиссии д да: нить накала (катод) — струйка Sn (анод) измерялся зерка ным гальванометром с периодом колебаний 1,5 сек. За время п текания металла из баллона *1* в баллон *2* обычно производил одно измерение силы эмиссионного тока. Затем напряжение, по ваемое на струйку, увеличивалось, печь вместе с прибором пе рачивалась вокруг горизонтальной оси на угол, близкий к 180° металл из баллона *1* по трубке *4* возвращался в баллон *2*. По этого печь устанавливалась в исходное положение, и произво лось новое измерение. Таким образом снималась характерист диода во всей интересующей нас области напряжений. За измерения повторялись. Если повторные измерения хоро совпадали с первоначальными, разбивалась ампула со спла Sn — Te. Для этого прибор вместе с крышкой поворачивался в печи вок вертикальной оси примерно на 90° так, что устройство, в котором находилась пула, оказывалось спереди от плоскости чертежа. При повороте печи вокруг гориз тальной оси на угол, немного превышающий 90°, ампула выскальзывала из сво гнезда и при возвращении печи в исходное положение ударялась углублением в о боек и разбивалась. Сплав по трубке *10* перетекал в баллон *2* и смешивался с олов После этого снималась характеристика диода: нить накала (катод) — сплав Sn — (анод) описанным выше способом.

В течение всего опыта показания миллиамперметра М-82, включенного в це нить накала — цилиндр, оставались постоянными, что указывало на постоянство т эмиссии. Для устранения посторонних помех корпус печи и один из выводов зерка ного гальванометра заземлялись. Температура в печи контролировалась хроме алюмелевой термопарой и регулировалась контактным гальванометром.

По окончании измерений прибор извлекался из печи, металл из *1* перелива в *5* и здесь застывал. От остывшего прибора резервуар *5* отрезался, и отбирались п бы металла для анализа на содержание Te. Другая часть металла использовалась , снятия электрокапиллярных кривых. По полученным результатам строились хар теристики диода, в котором в качестве анода один раз было олово, а второй раз сплав Sn — Te. Сдвиг характеристик по оси напряжений, как известно [8], дает

---

* В первоначальных опытах длительный прогрев места отпайки не проводил а ловушка *14* для жидкого азота отсутствовала. В этом случае при приближении п мени паяльной горелки к месту отпая прибора ток эмиссии падал практически до ну и восстанавливался с большим трудом. Длительный прогрев места отпая, но без п соединения к прибору ловушки для жидкого азота также не обеспечивал поддерж ния постоянного тока эмиссии. В ходе работы мы многократно убеждались в спра ливости утверждения о том [6], что постоянство эмиссии вольфрамового катода яв ется чувствительнейшим индикатором степени разрежения в системе.

[...]ресующее нас значение контактной разности потенциалов между Sn и сплавом [...]—Te.

В заключение описания экспериментальной части остановимся на устройстве [...]улы и подготовке ее к эксперименту. Ампула с приспособлением для ее заполне[...] изображена на рис. 2. Собственно ампула *1* состояла из внешнего *2* и внутреннего *3* [...]канов и направляющей трубки *4*. Необходимость применения двухстенных ампул [...]вана тем, что одностенные ампулы при застывании металла обычно растрескива[...]ь. В дне обоих стаканов делались углубления с очень тонкими стенками, чтобы [...]егчить разрушение ампулы при ударе о боек. Ампула капиллярами *5* соединялась [...]осудом *6*, в который загружался исходный сплав Sn — Te. Для подготовки к опыту [...]ула вместе с устройством для ее заполнения погружалась в печь примерно до уровня [...]рипаивалась к вакуумной установке и подвергалась тщательной термовакуумной [...]аботке. Она многократно промывалась водо[...]ом, откачивалась и несколько раз нагрева[...]ь до температуры 450°. После этого на сосуд *6* [...]евалась маленькая нагревательная печь, сплав [...]нь медленно расплавлялся и перетекал через [...]илляры и направляющую трубку *4* во внут[...]ний стакан ампулы. Откачка ампулы продол[...]лась до тех пор, пока давление в системе не [...]жалось до 2—3 · 10^{-6} *мм* рт. ст. Правда, при [...]м из сплава улетучивалось заметное коли[...]тво Te, что затрудняло получение более кон[...]трированных по теллуру сплавов. Ампула [...]*7* отпаивалась от вакуумной установки, из[...]калась из печи и осторожно охлаждалась.

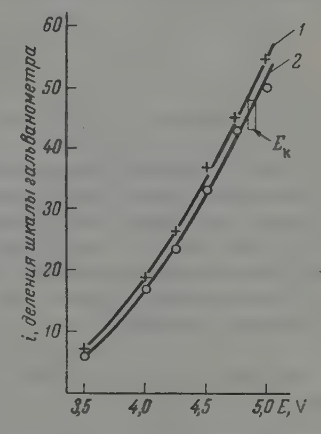


Рис. 3. Характеристики диода: *1* — анод — Sn; *2* — анод — сплав Sn — Te (концентрация Te — 0,02%)

Результаты опытов. Резуль[...]ты определений контактной разности по[...]нциалов между Sn и сплавами Sn — Te, [...]держащими 0,02 и 0,15 вес. % Te, пред[...]авлены на рис. 3 и 4. Как видно из [...]их рисунков, соответствующие контакт[...]е разности потенциалов равны 0,07 и [...]5 V.

Характеристики диода, в котором в [...]честве анода был сплав Sn — Te, сдви[...]ты в сторону более положительных потенциалов. Это указывает на [...] что работа выхода электронов из сплавов выше, чем работа выхода

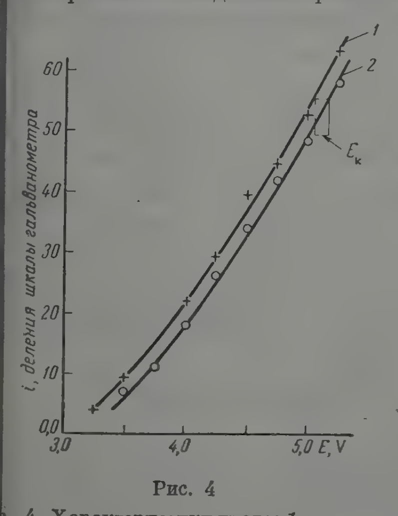


Рис. 4

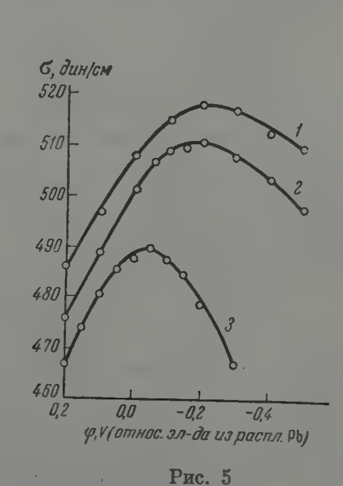


Рис. 5

[...]. 4. Характеристики диода: *1* — анод — Sn; *2* — анод—сплав Sn — Te (концентрация Te — 0,15%)

[...]. 5. Электрокапиллярные кривые: *1* — Sn; *2* — сплав Sn — Te (концентрация Te 0,02%); *3* — сплав Sn — Te (концентрация Te 0,15%)

из чистого Sn. Увеличение работы выхода, очевидно, связано с адс цией теллура в поверхностном слое сплава. Действительно, раб выхода электронов из Te примерно на 0,4 V выше таковой для Sn Эти данные относятся к твердым металлам, но можно думать, что будут справедливы и для жидких металлов хотя бы качественно, т в смысле расположения металлов в ряду по работам выхода.

Электрокапиллярные кривые S сплавов Sn — Te с теми же конц трациями теллура приведены на р 5. Из рис. 5 следует, что теллур, и следовало ожидать, является верхностно-активным по отношени олову *. Это значит, что поверхн ный слой сплава на границе с элект литом обогащен, в сравнении с его внутренними частями, теллуром связи с этим и потенциалы нулевых зарядов сплавов сдвинуты в поло тельную сторону. Величины их смещений близки к контактной разно потенциалов между Sn и соответствующими сплавами Sn — Te, что вы кает из следующего сопоставления (таблица).

Содержание Te, в сплаве, вес. %	Смещение потенц. нулев. заряда, V	Контактные разности потенциалов, V
0,02	0,04	0,07
0,15	0,18	0,15

В заключение авторы приносят глубокую благодарность акад А. Фрумкину за неизменный интерес к работе и ценные советы и сотрудн Института электрохимии АН СССР Н. А. Шурмовской за ряд указаний методике эксперимента.

Выводы

1. Измерены контактные разности потенциалов между Sn и сплав Sn — Te.

2. Изучены электрокапиллярные явления на сплавах Sn — Te.

3. Показано, что разность потенциалов максимумов электрокапилл ных кривых Sn и сплавов Sn — Te близка к контактной разности по циалов между Sn и соответствующими сплавами Sn — Te.

Уральский университет им. А. М. Горького

Поступила 10.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин и А. Городецкая, Z. phys. Chem., A136, 451, 192
2. С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, 17, 1, 19
3. О. Чалтыкиани М. Проскурнин, Acta phys., 4, 263, 1936.
4. В. А. Смирнов и Л. И. Антропов, Научн. тр. Новочеркасск. п техн. ин-та, 34, 48, 63, 1956.
5. С. В. Карпачев и М. В. Смирнов, Ж. физ. химии, 21, 1205, 1
6. С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, ИИЛ, Москва, 1950.
7. D. Alpert. J. Appl. Phys., 24, 860, 1953.
8. Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов, ГИТТЛ, Москва, 195
9. Справочник химика, 1, Госхимиздат, М.— Л., 1951.
10. М. Хансен, Структура бинарных сплавов. т. II, Изд-во цветн. и черн. м лург., М.— Л., 1941.
11. В. А. Кузнецов, Т. Д. Дьякова, В. П. Мальцева, Ж. физ мии, 33, 1551, 1959.
12. В. А. Кузнецов, В. В. Ашпур, Г. С. Порошина, Докл. АН С 101, 301, 1955.

INVESTIGATION OF CONTACT POTENTIAL DIFFERENCES BETWEEN Sn AND Sn — Te ALLOYS AND OF ELECTROCAPILLARY PHENOMENA ON THE ALLOYS

V. A. Kuznetsov*, *M. P. Klevtsova*, *L. S. Zagainova*, *L. S. Vaintraub* and *T. A. Korobova *(Sverdlovsk)*

Summary

The contact potential differences between Sn and Sn—Te alloys have been sured. A study has been made of the electrocapillary phenomena on the alloys. I been shown that the potential difference between the peaks of the electrocapi curves for Sn and Sn — Te is close to the contact potential difference between Sn the corresponding Sn — Te alloys.

* Примерно одинаковое поведение поверхностно-активных веществ как на нице с вакуумом, так и на границе с электролитами в точках нулевых зарядов неоднократно отмечалось в литературе [11, 12].

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

О КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СПЛАВА МЕДЬ-НИКЕЛЬ

Н. В. Коровин

При исследовании электроосаждения сплава железо-никель [1] установлена деполяризация разряда ионов железа и торможение — сверхполяризация — разряда ионов никеля.

На основании анализа этой работы и литературы по электроосаждению сплавов высказано мнение, что, как правило, при совместном осаждении на катоде двух металлов имеет место торможение (сверхполяризация) разряда ионов более электроположительного металла, выделяющегося на катоде с большим перенапряжением и деполяризация разряда ионов более электроотрицательного металла, выделяющегося на катоде с меньшим перенапряжением. Для проверки этого правила предпринято изучение электроосаждения целого ряда сплавов.

В настоящей статье сообщаются результаты изучения катодной поляризации при совместном и раздельном осаждении на катоде меди и никеля из пирофосфатных растворов.

Экспериментальная часть

Электроосаждение сплава медь-никель и измерение потенциалов катода производились в растворах, содержащих комплексные ионы никеля и меди с пирофосфатом и свободный пирофосфат натрия. Комплексные соединения готовились из сульфатов никеля и меди осаждением в виде пирофосфатов, отмывкой осадка от сульфат-ионов и последующим растворением в избытке пирофосфата.

Электролиз проводился в стеклянных стаканах с рабочим объемом 250 *мл*. Для каждого опыта готовилась новая порция электролита. Стакан помещался в термостат, температура поддерживалась постоянной (60±1°) при помощи контактного термометра и ртутного реле.

Кривые потенциал — плотность тока измерялись прямым компенсационным методом. Катодом служил платиновый диск с покрываемой поверхностью 0,026 *дм*^{2}. Перед снятием кривых катод покрывался тем металлом, потенциал которого при осаждении определялся.

Стандартным был каломельный электрод с насыщенным раствором KCl.

Для проведения анализов сплава покрытие, осажденное на платину, растворялось в смеси $HNO_3 + H_2SO_4$. Медь определялась электроанализом в кислом растворе, после чего раствор доводился аммиаком до слабой щелочности, и никель определялся в этом растворе электроанализом. Таким же образом анализировались медь и никель в электролите, содержание пирофосфата определялось титрованием кислотой с индикатором бромфенол синим.

Результаты опытов. Исследование производилось в двух электролитах. Раствор I содержал по 0,175 *г-экв/л* меди и никеля, т. е. имел отношение Ni/Cu = 1/1. Раствор II содержал 0,3 *г-экв/л* никеля и 0,06 *г-экв/л* меди, т. е. имел отношение Ni/Cu = 5/1. Оба раствора имели молярное отношение металл/$P_2O_7^{4-}$ = 0,45; pH = 8,5.

Предварительно проводились также опыты по получению медных и никелевых покрытий из пирофосфатных растворов.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1—5.

Поляризационная кривая при осаждении меди, как следует из рис. 1, имеет три участка. Каждому участку кривой плотность тока — потен-

циал катода соответствует свой выход металла по току и характерны для него внешний вид осадка.

При низких плотностях тока на первом участке кривой наблюдается значительная поляризация, потенциал катода изменяется почти линейно с плотностью тока, при этом выделяются темно-фиолетовые осадки с радужными оттенками. Потенциал катода еще не достиг потенциала разряда водорода и выход по току составляет 100%.

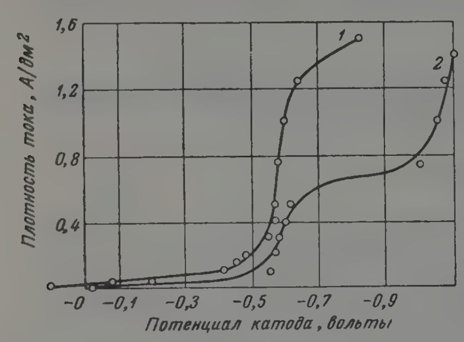


Рис. 1. Поляризационные кривые при электроосаждении меди из пирофосфатного раствора. Концентрация меди: *1* — 0,175 *N* и *2* — 0,06 *N*; отношение $Cu/P_2O_7 = 0{,}45$

Затем поляризационная кривая (второй участок) принимает полулогарифмический характер, при этом осаждаются качественные покрытия, выход по току начинает падать.

И, наконец, на кривой плотность тока—потенциал катода появляется площадка предельного тока, в этих условиях выделяются рыхлые осадки темно-коричневого цвета.

Суммарная поляризационная кривая для никеля и водорода (кривые *1* и *2* рис. 2) по своему виду напоминает кривую при выделении никеля из сернокислых или хлористых растворов. Однако если эту кривую разложить на две: для никеля и для водорода, то выявляется интересная особенность. Оказывается, что с увеличением катодного потенциала скорость выделения никеля возрастает до максимального значения, после чего падает почти до нуля (рис. 2, кривые *1'* и *2'*), при этом осаждаются покрытия с зеленым налетом.

Эти данные еще раз показывают, что в случаях, когда осаждается металл с низким выходом по току, суммарная поляризационная кривая для металла и водорода не отражает сущности механизма выделения данного металла на катоде.

При электроосаждении сплава медь-никель кривая плотность тока—

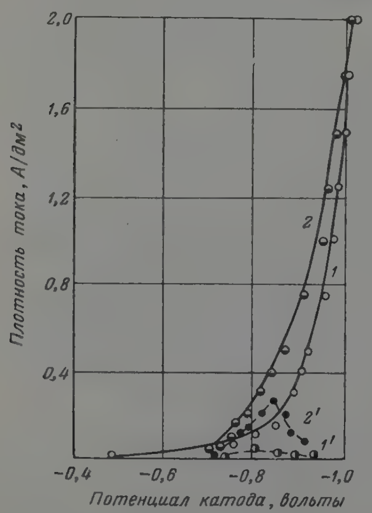


Рис. 2

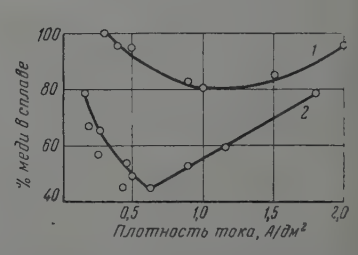


Рис. 3

Рис. 2. Поляризационные кривые при электроосаждении никеля из пирофосфатного раствора. Концентрация никеля: *1* — 0,175 *N* и *2* — 0,30 *N*; молярное отношение $Ni/P_2O_7 = 0{,}45$. *1* и *2* — суммарная кривая для водорода и никеля; *1'* и *2'* — кривая для никеля, с корректировкой на водород

Рис. 3. Влияние плотности тока на состав сплава: *1* — в растворе I; *2* — в растворе II

одержание меди в сплаве проходит через минимум при плотности тока ,6—1,0 А/*дм*² (рис. 3). Минимум наиболее резко выражен при получении плава из растворов с низкой концентрацией меди.

Поляризационная кривая при электроосаждении сплава медь-никель ежит левее кривой для никеля, и при низких плотностях тока левее кри-

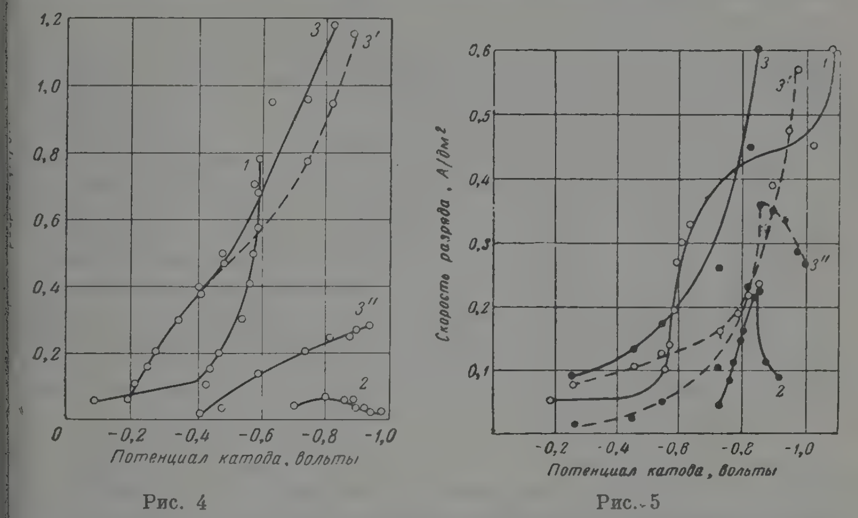


Рис. 4 Рис. 5

с. 4. Зависимость скорости разряда ионов меди и никеля при совместном и раздельм осаждении на катоде (кривые разложения): *1* — Cu в 0,175 *N* по меди растворе; – Ni в 0,175 *N* по никелю растворе; *3* — сплав медь-никель в 0,175 *N* по Ni и по Cu створе; *3′*— парциальная кривая для меди при осаждении сплава; *3″* — парциальн кривая для никеля. Молярное отношение металл/P_2O_7 = 0,45. Все кривые скорректированы на выделение водорода.

с. 5. Зависимость скорости разряда ионов меди и никеля при совместном и раздельм осаждении на катоде (кривые разложения): *1* — Cu в 0,06 *N* по меди растворе; – Ni в 0,3 *N* по никелю растворе; *3* — сплав медь-никель в 0,06 *N* по Cu и 0,3 *N* по — растворах; *3′*— парциальная кривая для меди при осаждении сплава; *3″* — рциальная кривая для никеля. Молярное отношение металл/P_2O_7 = 0,45. Все кривые скорректированы на выделение водорода

й для меди, а при высоких, но не выше предельных, плотностях тока — авее кривой для меди. Как видно из рис. 4 и 5, парциальная кривая для келя при совместном разряде его с медью лежит левее поляризационной ивой осаждения одного никеля. Парциальная кривая для меди при личии в растворе никеля при низких плотностях тока также лежит ле- поляризационной кривой для осаждения меди из раствора, где ионы келя отсутствуют. Следует отметить, что деполяризация разряда ионов ди имеет место тогда, когда осадок либо совсем не содержит никеля, бо содержит лишь небольшой его процент. В растворе I до плотности а 0,3 А/*дм*² осаждаются медные покрытия, не содержащие никеля и еющие светло-розовый цвет, в то время как при этих же условиях из творов, не содержащих пирофосфата никеля, выделяются темно-фиоовые с радужными оттенками покрытия.

При повышенных плотностях тока, но не выше предельных, парциаль- кривая для меди при совместном разряде ее с никелем лежит правее яризационной кривой осаждения одной меди.

Обсуждение результатов

Потенциалы разряда никеля и меди из растворов их простых солей нально отличаются друг от друга, что совместное их соосаждение имеет то лишь при плотностях тока выше предельных.

В пирофосфатном растворе происходит сближение потенциалов раз да ионов меди и никеля. Оба эти металла образуют с пирофосфатом типа комплексных соединений $[Me(P_2O_7)]^{2-}$ и $[Me(P_2O_7)_2]^{6-}$. Судя по тературным данным, комплексные ионы меди более прочны, чем ионы келя. Для иона $[Cu(P_2O_7)]^{2-}$ константа непрочности равна $6{,}89 \cdot 10^{-9}$ [а для иона $[Ni(P_2O_7)]^{2-}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ [3]. Как видно, разница между конст тами непрочности составляет около пяти порядков.

К сожалению, нам неизвестны константы непрочности иона $[Ni(P_2O_7)_2$ а для иона $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ данные по константам непрочности у различных торов несколько разноречивы: $1{,}02 \cdot 10^{-9}$ [2]; $3 \cdot 10^{-9}$ [4]; $2 \cdot 10^{-11}$ [5]. 1 $\cdot 10^{-11}$ [6], поэтому мы не можем их сравнивать. Однако по аналогии с п вым типом комплексных ионов и по результатам наших опытов (проис дит сближение потенциалов разряда ионов меди и никеля) можно выс зать предположение, что комплексный ион меди также более прочн чем никеля.

Следует отметить, что, несмотря на сближение потенциалов разряда нов меди и никеля вследствие комплексообразования, потенциал осаж ния меди все еще остается значительно электроположительнее потенци осаждения никеля. Так, в растворе I разница потенциалов доходит 600 mV (рис. 4), а в растворе II она составляет около 200 mV (рис. Между тем еще задолго до наступления предельного тока на катоде с местно с медью выделяется никель.

Как видно из рис. 4 и 5, при совместном осаждении имеет место депо ризация разряда ионов никеля (до 250 mV в растворе I и 10—150 m растворе II) и при низких плотностях тока ионов меди (до 200 mV) и све поляризация разряда ионов меди при высоких, но не выше предельн плотностях тока.

Как известно, медь с никелем по диаграмме состояния образуют неп рывный ряд твердых растворов. Литературные данные показывают, для твердых растворов фазовый состав электроосажденных сплавов об но соответствует диаграмме состояния. По-видимому, электроосажден сплав медь-никель является твердым раствором. В таком случае медь о зывает деполяризующее влияние на разряд ионов никеля. Деполяриза разряда ионов никеля должна возрастать с увеличением содержания м в сплаве, что и подтвердилось нашими опытами. Так, в растворе I, где деляется сплав, содержащий 80% меди и выше, деполяризация р ряда ионов никеля составляет около 200 mV, как следует из рис. 4, а в р творе II, где при плотности тока около 0,6 А/$\partial м^2$ осаждается сплав, сод жащий 50% меди и ниже, деполяризация составляет лишь 10 mV (рис.

Однако образованием твердого раствора нельзя объяснить ни депо ризацию, ни сверхполяризацию разряда ионов меди.

В самом деле, деполяризация разряда ионов меди имеет место то когда либо никель совсем не соосаждается, либо покрытие в основном стоит из меди. Изучение результатов экспериментов показывает, что з никель оказывает, по-видимому, депассивирующее влияние на про осаждения меди. При осаждении меди из пирофосфатных растворов низких плотностях тока происходит, вероятно, пассивирование пов ности металла, о чем можно судить по образованию на покрытии темно-ф летовой с радужными оттенками пленки и значительной поляризации тода (рис. 1). При наличии в растворе ионов никеля осаждается све розовый осадок меди, при этом никель может и не соосаждаться, поля зация катода менее выражена, чем при осаждении меди из растворов содержащих никеля (рис. 4). Механизм этого явления еще не ясен, н ходимы дальнейшие исследования.

Сверхполяризация разряда ионов меди, по-видимому, связана с ностью поляризаций при осаждении меди и никеля из пирофосфатных творов. Как следует из рис. 5, никель выделяется из пирофосфатного твора с меньшей поляризацией, чем медь. Так, для увеличения скоро

разряда ионов никеля от 0,05 до 0,25 А/$дм^2$ потенциал катода при осаждении меди изменяется на 390 mV, в то время как при осаждении никеля — лишь на 110 mV. Как было установлено нами ранее [1] на примере электроосаждения железо-никелевого сплава и по литературным данным на примере еще 11 других сплавов, имеет место торможение разряда ионов металла, выделяющегося с большей поляризацией, в данном случае ионов меди. С увеличением плотности тока возрастает и торможение разряда ионов меди, вследствие чего уменьшается содержание меди в сплаве (рис. 3).

При высоких плотностях тока (0,6 А/$дм^2$ и выше) процесс осложняется образованием в прикатодном пространстве нерастворимых основных соединений никеля вследствие защелачивания прикатодного слоя. Об этом свидетельствует образование на поверхности никелевого покрытия при высоких плотностях тока зеленого налета.

Вследствие связывания никеля в нерастворимые соединения скорость его разряда резко замедляется. На кривой плотность тока—потенциал катода появляется перегиб, после которого, несмотря на увеличение потенциала, скорость разряда ионов никеля не увеличивается, а, наоборот, уменьшается (кривая *2* на рис. 4 и кривые *2* и *3''* на рис. 5). Выход по току никеля падает, а выход по току водорода возрастает, и содержание никеля в сплаве уменьшается (рис. 3). Чем больше в растворе содержание никеля и меньше содержание меди, тем раньше наступает перегиб на кривой плотность тока—потенциал катода, а также на кривой содержание меди в сплаве — плотность тока (рис. 3).

В растворе I (отношение меди к никелю равно единице) перегиб на кривой потенциал—скорость разряда ионов никеля не наступал и при плотности тока 0,3 А/$дм^2$, в то время как в растворе II (отношение меди к никелю равно 0,2) перегиб имел место уже при $D_к$ 0,22 А/$дм^2$. Это происходит вследствие того, что с увеличением отношения никеля и меди в растворе потенциал осаждения сплава становится отрицательнее, выход по току водорода увеличивается и прикатодный слой быстрее защелачивается.

Выводы

1. При совместном осаждении меди и никеля из пирофосфатных растворов имеет место деполяризации разряда ионов никеля и сверхполяризация разряда ионов меди, что объясняется, с одной стороны, образованием твердого раствора медь-никель и, с другой стороны, тормозящим влиянием никеля на разряд ионов меди вследствие их различной поляризации в этом электролите.

2. При низких плотностях тока имеет место деполяризация разряда ионов меди даже в случае, когда никель не соосаждается с медью. Высказано предположение, что это связано с депассивирующим влиянием никеля в пирофосфатном растворе.

Институт
цветных металлов

Поступила
11.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Коровин, Ж. неорган. химии, **2**, 2259, 1957; Н. В. Коровин, П. С. Титов, Сб. тр. Минцветметзолото, № 27, 300, 1957.
2. В. Персианцева, Кандидатская диссертация, Минцветметзолото, Москва, 1952.
3. J. Vaida and Rama-Char., Current Sci., **23**, 396, 1954.
4. А. И. Стабровский. Ж. физ. химии, **26**, 949, 1952.
5. L. Roges, S. Reynolds, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2081, 1949.
6. Е. А. Укше, Кандидатская диссертация, Уральск. политехн. ин-т, Свердловск, 1953.

CATHODIC POLARIZATION IN THE ELECTRODEPOSITION OF A COPPER-NICKEL ALLOY

N. V. Korovin (Moscow)

Summary

A study has been made of the cathodic polarization in the electrodeposition of copper, nickel and copper-nickel alloy from pyrophosphate solutions. On the joint deposition of copper and nickel at the cathode, depolarization of nickel ion discharge and retardation of copper ion discharge are observed. This is explained by the formation of a copper-nickel solid solution and by the difference in polarization of copper and nickel during their electrodeposition from the pyrophosphate electrolyte.

In solutions containing nickel and copper ions depolarization of copper ion discharge at low current densities takes place even when nickel is not co-deposited with the copper. It has been suggested that nickel ions prevent passivation of copper depositing on the cathode.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 6

ДЕСОРБЦИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СТРОНЦИЯ И ЦЕЗИЯ С МОНТМОРИЛЛОНИТА И КАОЛИНИТА

В. В. Громов

Исследование механизма поглощения катионов из растворов различными сорбентами и соответственно их десорбции обычно представляет довольно сложную задачу. Еще большие трудности возникают, когда концентрации ионов, с которыми приходится иметь дело, исчезающе малы. При этом следует принять во внимание, что количественные закономерности поведения ионов, полученные в области макроконцентраций, можно распространять на область их микроконцентраций, по-видимому, только с соответствующим учетом специфики поведения микроколичеств ионов в растворах.

Данная работа посвящена изучению десорбции Sr^{90} и Cs^{137} с монтмориллонита и каолинита растворами NaCl и $CaCl_2$. Известно, что стронций и цезий поглощаются указанными сорбентами ионообменно [1—3], причем цезий сорбируется частично необратимо [3]. Характерными чертами ионообменной сорбции являются эквивалентность и обратимость данного процесса [1, 4]. Первое легко установить, если поглощение ионов подчиняется уравнению Б. П. Никольского, описывающему ионный обмен [4], второе — определяется путем сопоставления констант обмена прямой и обратной обменных реакций [1].

Однако, когда приходится работать с микроконцентрациями ионов, таким путем невозможно изучить как эквивалентность, так и обратимость обмена. Обычно прибегают к различным допущениям и упрощениям теории.

Подобным примером может служить работа [5], в которой очень подробно разобраны закономерности обменной хроматографии микроконцентраций вещества. С. Ю. Елович и его сотрудники, делая некоторые предположения, на примере сорбции радиоизотопов Sr, Ce и Cs из растворов HCl также получили однозначные выводы (даже количественные) относительно ионообменной природы поглощения данных радиоизотопов с различными смолами [6, 7]. Упомянутые исследования дают возможность сделать вывод об эквивалентности сорбции. С другой стороны, очень важно выяснить обратимость процесса поглощения ионов различными ионообменниками, что можно выполнить, изучая наряду с сорбцией также и десорбцию ионов. В настоящее время опубликовано незначительное число работ по изучению обратимости обменных реакций с макроконцентрациями ионов на природных сорбентах [1, 4, 8], а с невесовыми количествами ионов известно всего несколько исследований, носящих качественный характер [9—12].

Экспериментальная часть

Стронций-90 и цезий-137, использованные в опытах, в виде хлористых солей, не имели носителей, и концентрация их составляла 10^{-7}—10^{-9} *N*. Содержание радиохимических и солевых примесей не превышало 1%.

Десорбция радиостронция и радиоцезия с монтмориллонита и каолинита изучалась нами в статических условиях, так как динамические опыты из-за набухания монтмориллонита поставить было крайне трудно. Использовалась монтмориллонитовая глина Огланлинского месторождения и каолинит Глуховицкого месторождения.

После соответствующей обработки 1%-ными растворами NaOH и HCl отбиралась фракция глин с размером частиц 0,02—0,005 *мм* [13]. Затем сорбенты переводились в Na- и Ca-формы. Навеской глины 250 *мг* поглощалось определенное количество Sr^{90} или Cs^{137} (в пересчете на 1 *г* около 0,5 μ кюри). Далее проводилось двукратное промывание сорбентов 5 *мл* бидистиллата для удаления механически захваченного радиоактивного раствора. После этого радиоизотопы десорбировались с монтмориллонита и каолинита порциями, по 10 *мл*, растворов $CaCl_2$ или NaCl различной концентрации. Вся работа выполнялась в центрифужных пробирках при комнатной температуре.

Обычно для достижения равновесия между твердой и жидкой фазами было достаточно одного часа интенсивного перемешивания. Перед отбором проб для анализа раствор отделялся от сорбента центрифугированием. Радиометрические измерения выполнялись на торцовом счетчике. Пробы, содержащие радиостронций, перед измерениями выдерживались 14—15 дней, чтобы установилось равновесие Sr^{90}— Y^{90}. Ошибка опытов не превышала 3—5%. В таблице 1 показан состав растворов $CaCl_2$ и NaCl, которыми проводилась десорбция Sr^{90} и Cs^{137}.

Как указывалось ранее, сорбция радиостронция и радиоцезия выбранными минералами — ионообменный процесс. Из всех закономерностей, описывающих ионный обмен, наибольшее распространение в последнее время получило уравнение изотермы Никольского [4]:

$$\frac{q_1^{1/z_1}}{a_1^{1/z_1}} = K_{\text{н}} \frac{q_2^{1/z_2}}{a_2^{1/z_2}}, \tag{1}$$

где q_1, q_2— сорбированное количество ионов, a — равновесная активность ионов в растворе, z — валентность ионов; K — константа. Индекс 1 будем относить к микроколичествам радиоэлемента, индекс 2 — к ионам кальция или натрия. Очевидно, данное выражение в нашем случае упрощается. В процессе десорбции Sr^{90} или Cs^{137} с каолинита и монтмориллонита изменением концентрации ионов кальция или натрия в растворе за счет обмена их на радиоцезий или радиостронций можно пренебречь. Тогда правую часть уравнения (1) можно рассматривать постоянной, и мы получим следующее соотношение:

$$q_1 = K'a_1,$$

или

$$q = Kc. \tag{2}$$

Таким образом уравнение Никольского превращается в зависимость, аналогичную закону Генри [14]. Однако выражение (2) не является критерием, определяющим механизм поглощения ионов, так как оно вытекает из самых общих соображений по кинетике сорбций микроколичеств ионов, а также может быть выведено термодинамическим путем. Следовательно, когда выполняется соотношение (2), возможен самый различный механизм сорбции. С другой стороны, если мы знаем, что микроколичества ионов поглощаются данным сорбентом ионообменно, то выражение (2) позволяет непосредственно установить, обратим ли процесс обменной сорбции микроколичеств ионов. Очевидно, когда сорбция обратима, константа соотношения (2) должна быть одинакова для поглощения и десорбции микроколичеств ионов, так как формула (2) в нашем случае выражает простое распределение микроколичеств элемента между раствором и сорбентом.

Используя формулу (2), можно также попытаться выразить в математической форме процесс многократной десорбции микроколичеств элементов. Если вести десорбцию равными порциями раствора, то условия равновесия запишутся следующим образом:

в первой стадии

$$q_0 - \frac{V_1A_1}{m} = KA_1,$$

в n-й стадии

$$q_0 - \frac{V_1A_1}{m} - \frac{V_2A_2}{m} - \ldots - \frac{V_nA_n}{m} = KA_n.$$

В общем случае:

$$q_0 - \frac{1}{m}\sum_{i=0}^{n} V_i A_i = K A_n. \quad (3)$$

Если сорбция ведется одинаковыми объемами, то

$$q_0 - \frac{V}{m}\sum_{i=0}^{n} A_i = K A_n, \quad (4)$$

де m — количество сорбента, q — количество сорбированного радиоэлеента на единицу веса сорбента, V — объем десорбирующего раствора, — равновесная активность радиоэлемента *, K — константа уравнеия (3), n — число стадий десорбции.

Производя элементарные преобразования путем подстановки значеия, из каждой предыдущей стадии в последующую, получаем выражение ля равновесной радиоактивности микроколичеств элемента в n-й пории десорбирующего раствора:

$$A_n = \frac{q_0 K^{n-1}}{\left(\frac{V}{m} + K\right)^n}. \quad (5)$$

налогичными преобразованиями, используя соотношение (5), выводим ормулу, показывающую, какое количество радиоизотопа осталось на сорбенте после n стадий десорбции одинаковыми порциями раствора:

$$q_n = q_0 \left(\frac{K}{\frac{V}{m} + K}\right)^n,$$

ли в процентах, (6)

$$q_n = \left(\frac{K}{\frac{V}{m} + K}\right)^n 100.$$

Таким образом, определив константу K в опытах поглощения радиоцеия и радиостронция, можно, пользуясь выражением (6), рассчитать весь

Таблица 1

Состав растворов, использованных для десорбции радиостронция и радиоцезия с монтмориллонита и каолинита

№ исходного раствора	Концентрация ионов, г-экв/л	Значение pH исходного раствора	№ исходного раствора	Концентрация ионов, г-экв/л	Значение pH исходного раствора
1	$1{,}82\cdot10^{-3}$	5,8	1	$1{,}71\cdot10^{-3}$	4,6
2	$1{,}82\cdot10^{-2}$	5,3	2	$1{,}71\cdot10^{-2}$	5,1
3	$1{,}82\cdot10^{-1}$	5,2	3	$1{,}71\cdot10^{-1}$	5,5
4	1,82	5,0	4	1,71	5,2

роцесс десорбции данных радиоэлементов. И если в ходе десорбции эксериментальные и полученные путем расчета значения q_n будут совпадать, то означает, что процесс идет вполне обратимо (константа K не меняется). табл. 2 и 3 представлены значения констант, полученные в опыах по сорбции Sr^{90} и Cs^{137} монтмориллонитом и каолинитом из растворов aCl_2 и NaCl, состав которых приведен в табл. 1. Для этих экспериментов

* В нашем случае c и q отражают количества радиостронция или радиоцезия растворе и на сорбенте, A — равновесная активность радио-элемента в растворе. амена химической активности (a) концентрацией радиоэлемента в растворе (A), очеидно, вполне справедлива из-за малой концентрации радиоэлемента.

Таблица 2

Значения констант уравнения (2), полученные при поглощении Sr^{90} монтмориллонитом и каолинитом

Исходное количество Sr^{90} $8 \cdot 10^{-2}$ μ кюри/*л*

Тип сорбента	№ исходного раствора	Растворы $CaCl_2$				Растворы NaCl			
		соотношение сорбента и раствора			$K_{ср}$	соотношение сорбента и раствора			$K_{ср}$
		10 *мл* : 1,0 *г*	10 *мл* : 0,2 *г*	10 *мл* : 0,4 *г*		10 *мл* : 0,1 *г*	10 *мл* : 0,2 *г*	10 *мл* : 0,4 *г*	
Монтмориллонит	1	956	932	940	943	3620	3636	3616	362
	2	466	481	474	474	1360	1380	1370	137
	3	101	110	70	94	727	709	691	70
	4	8	12	11	10	52	44	51	4
Каолинит	1	868	863	855	862	2080	2090	2070	208
	2	389	414	387	397	621	603	602	60
	3	55	45	50	50	282	277	285	28
	4	—	—	—	—	24	22	26	2

Таблица 3

Значения констант уравнения (2), полученные при поглощении Cs^{137} монтмориллонитом и каолинитом

Исходное количество радиоцезия $6 \cdot 10^{-2}$ μ кюри/*л*

Тип сорбента	№ исходного раствора	Растворы $CaCl_2$				Растворы NaCl			
		соотношение раствора и сорбента			$K_{ср}$	соотношение раствора и сорбента			$K_{с}$
		10 *мл* : 0,1 *г*	10 *мл* : 0,2 *г*	10 *мл* : 0,4 *г*		10 *мл* : 0,1 *г*	10 *мл* : 0,2 *г*	10 *мл* : 0,4 *г*	
Монтмориллонит	1	—	—	—	—	2564	2530	2520	253
	2	2740	2720	2750	2730	1195	1196	1184	119
	3	1010	1020	990	1007	234	203	218	21
	4	596	608	600	601	55	64	63	6
Каолинит	1	10535	10632	10528	10565	1054	1063	1071	10
	2	4520	4580	4510	4537	383	355	380	3
	3	652	631	685	656	128	109	137	1
	4	366	309	305	327	66	55	57	3

в растворы $CaCl_2$ и NaCl вводились радиостронций или радиоцезий. Н рис. 1—4 показан процесс десорбции радиостронция с монтмориллонита каолинита. Теоретически рассчитанные точки обозначаются черны кружками, экспериментальные — белыми. Цифры на кривых относят к типу исходного раствора, которым велась десорбция (табл. 1).

Как видно из рис. 1—4, уравнение (6) довольно точно описывает пр цесс десорбции Sr^{90}; следовательно, допущения, сделанные при его выв де, вполне правомерны. Кроме того, из этих рисунков вытекает, что десор ция радиостронция с монмориллонита и каолинита протекает обратим т. е. константа выражения (6) остается постоянной в процессе десорбц и равной ее значению, полученному при поглощении Sr^{90} названными со бентами.

Другая картина наблюдается при десорбции радиоцезия с этих же со бентов.

Из рис. 5—8 следует, что полная обратимость сорбции радиоцез каолинитом и монтмориллонитом отсутствует. Только в первых стади десорбции Cs^{137} наблюдается совпадение опытных и теоретических точе По мере увеличения циклов десорбции и роста концентрации десорбиру щих растворов отклонение экспериментальных кривых от рассчитанн по уравнению (6) становятся более заметными. Очевидно, при поглощен

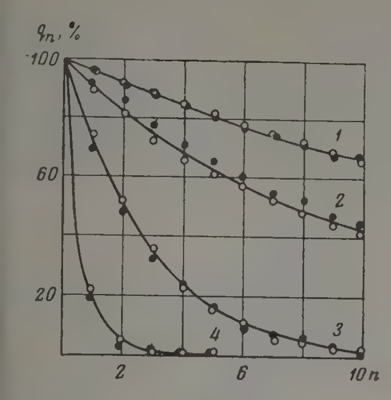


Рис. 1. Десорбция Sr^{90} с монтмориллонита растворами $CaCl_2$

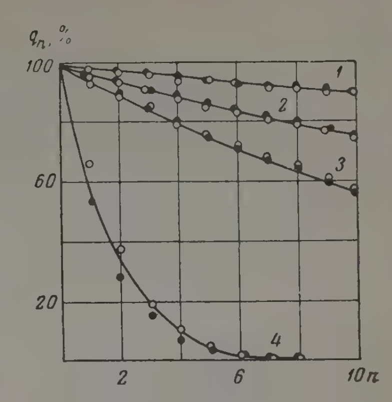


Рис. 2. Десорбция Sr^{90} с монтмориллонита растворами NaCl

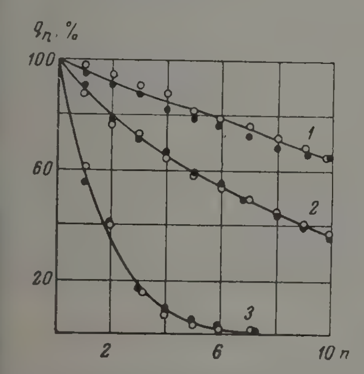


Рис. 3. Десорбция Sr^{90} с каолинита растворами $CaCl_2$

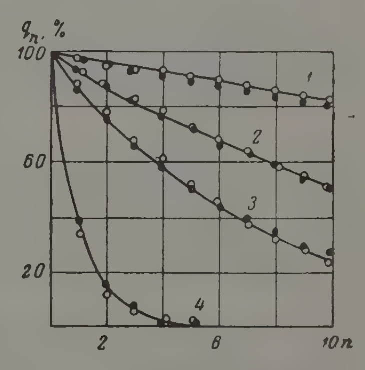


Рис. 4. Десорбция Sr^{90} с каолинита растворами NaCl

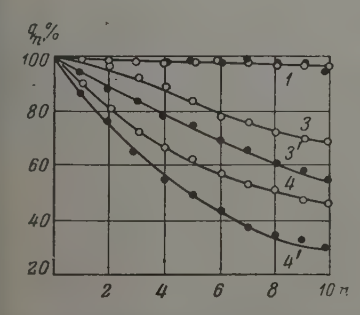


Рис. 5. Десорбция Cs^{137} с каолинита растворами $CaCl_2$

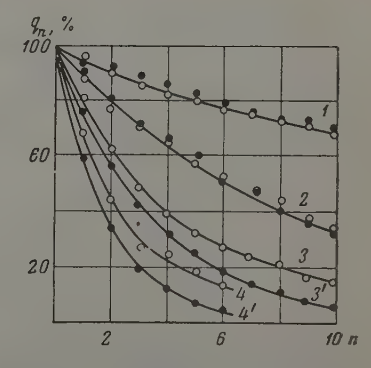


Рис. 6. Десорбция Cs^{137} с каолинита растворами NaCl

радиоцезия частично образуются какие-то более прочные связи его ион с сорбентом, что приводит к нарушению обратимости сорбции микрокол честв данного элемента. Последнее отражается в увеличении констан выражения (2), когда остаются ионы цезия, прочно связанные с сорбе том, а это имеет место в последних стадиях процесса десорбции. Поэтом чтобы однозначно установить, обратим ли процесс сорбции микроколичес данного элемента, необходимо полнее десорбировать поглощенные ион

Полученные результаты показывают, что Sr^{90} лучше вымывается ионами кальция, чем натрия. Напротив, Cs^{137} энергичнее десорбируется ионами натрия, по сравнению с ионами кальция. Это объясняется, по-видим му, природой обменивающихся ионов и свойствами сорбентов. Кроме го, с каолинита оба радиоизотопа десорбируются в большей мере, чем монтмориллонита. Отсюда можно предполагать, что Sr^{90} и Cs^{137}, попак почву и грунты, будут, при прочих равных условиях, мигрировать бы рее под действием грунтовых вод, в районах бедных монтмориллонитовы глинами.

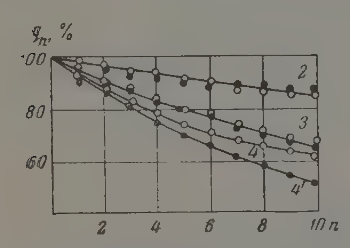


Рис.7. Десорбция Cs^{137} с монтмориллонита растворами $CaCl_2$

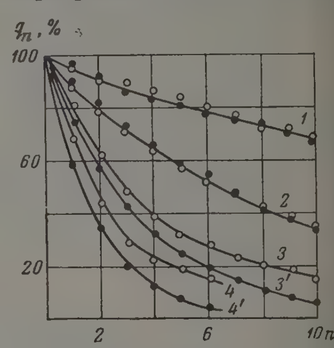


Рис. 8. Десорбция Cs^{137} с монтмориллонита растворами NaCl

В заключение приношу благодарность акад. Виктору Ивановичу Си цыну за ценные указания и обсуждение работы.

Выводы

1. Изучен процесс десорбции Sr^{90} и Cs^{137} с монтмориллонита и као нита растворами $CaCl_2$ и NaCl.

2. Предложена формула, описывающая процесс десорбции микроко честв ионов, отвечающая ионообменному и вполне обратимому проце поглощения данных ионов.

3. Показано, что сорбция Sr^{90} монтмориллонитом и каолинитом п текает вполне обратимо, а Cs^{137} частично необратимо.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступила
11.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Антипов-Каратаев, Г. М. Кадер, Коллоидн. ж., 9, 1947.
2. Р. Е. Грим, Минералогия глин, ИЛ, М., 1956, стр. 160—190.
3. C. B. Amphlett, L. A. Mc Donald, J. Anorg. Nucl. Chem., 2, 403, 19
4. Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Успехи химии, 8, 1 1939.
5. T. Vermeulen, N. R. Hiester, Industr. and Engng Chem., 44, 636, 19
6. С. Ю. Елович, Л. Г. Кузьмина, Коллоидн. ж., 18, 268, 1956.
7. С. Ю. Елович, В. Н. Прусаков, Ж. физ. химии, 31, 1359, 1957.
8. A. K. Ganguly, S. K. Mukherjee, J. Phys. Coll. Chem., 55, 1429, 19
9. В. М. Клечковский, О поведении радиоактивных продуктов деле

почвах, их поступлении в растения и накоплении в урожае, Изд-во АН СССР, М., 1956.
. C. B. Amphlett, Endeavour, 17, 149, 1958.
. B. L. Knd Kahn, Analyt. Chem., 28, 217, 1956.
. L. P. Hatch, W. H. Regan, B. Manowitz, F. Hittman, Материалы Международной конференции в Женеве по мирному использованию атомной энергии, 9, стр. 648, Нью-Йорк, 1956.
. А. М. Васильев, Основы современной методики и техники лабораторных определений физических свойств грунтов, Гос. изд. лит. по строительству и архитектуре, М., 1953.
. Б. П. Никольский, Ж. неорган. хим., 3, 59, 1958.

DESORPTION OF MICRO-QUANTITIES OF STRONTIUM AND CAESIUM FROM MONTMORILLONITE AND KAOLINITE

V. V. Gromov (Moscow)

Summary

The desorption of Sr^{90} and Cs^{137} from montmorillonite and kaolinite by $CaCl_2$ and aCl solutions has been investigated. A formula has been proposed, describing the desorpon of micro-amounts of ions, corresponding to the ion exchange and completely reverple sorption processes of the ions. It has been shown that sorption of strontium-90 by ontmorillonite and kaolinite is completely reversible, whereas that of caesium-137 is rtially irreversible.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ЦИКЛАНОВ

О. Н. Качинская

В ранее опубликованной работе [1] нами было показано, что п расчете напряженности цикланов по инкременту теплоты сгорания С группы,— ΔH_{CH_2}, взятому из теплот сгорания алканов и циклогекса по уравнению

$$-\Delta H_{\text{напряж}} = -\Delta H_{\text{сгор}} - n(-\Delta H_{CH_2}),$$

где n — число членов в цикле, а $(-\Delta H_{\text{сгор}})$ — теплота сгорания, зна ния напряженности получаются одни и те же для газообразного сост ния и различные для жидкого. Указанная разница объясняется разл чием сил межмолекулярного взаимодействия в жидких алканах циклогексане.

Так, если для газообразных алканов и циклогексана инкремен теплоты сгорания $-\Delta H_{CH_2}$ почти совпадают (157, 443 и 157, 417 *ккал/мо* соответственно [2]), то для жидких они отличаются на 0,18 *ккал/мо* (156, 223 *ккал/моль* для алканов и 156, 083 *ккал/моль* для циклогексан

Предположив, что характер межмолекулярного взаимодействия во в цикланах один и тот же, в указанной работе нам удалось исключить влиян межмолекулярных сил, связанное с жидким состоянием тем, что в расчете н пряженности из $-\Delta H_{\text{сгор}}$ (ж) использовался инкремент $-\Delta H_{CH_2}$ жидко циклогексана.

Сделанное предположение подтверждают также приводимые ни данные расчета теплот испарения цикланов.

В циклогексане разность

$$\Delta\lambda_{\text{ц. г.}} = [-\Delta H_{CH_2}(\text{г})] - [-\Delta H_{CH_2}(\text{ж})]$$

составляет 157,417—156,083 = 1,334 *ккал/моль* по данным Спитцера Хаффмана [3] и 157,465—156,147 = 1,318 *ккал/моль* по данным Росси с сотрудниками [2, 4].

Теплоту испарения цикланов приближенно можно рассчитать, испо зуя (2), по уравнению:

$$L = n\Delta\lambda_{\text{ц. г.}},$$

где n — число CH_2-групп в цикле.

Во 2-м и 3-м столбцах таблицы приводятся величины теплот испаре цикланов, рассчитанные нами по уравнению (3) из данных по теплотам с рания Спитцера и Хаффмана, и Россини; в 4-м столбце — значения теп испарения цикланов из сборника под редакцией Тиличеева, боль часть которых была рассчитана по уравнению Клаузиуса — Клапейр или сравнительным методом М. Х. Карапетьянца [уравнения (2) и (8) [в 5-м столбце — данные из американского справочника [6]; в 6-м столбце значения, найденные Спитцером и Хаффманом по правилу Трутона [3].

Из сравнения данных таблицы следует, что значения теплот испаре цикланов, полученные по уравнению (3), согласуются с литературны данными с точностью до 3%, что не уступает точности расчета этой ве

Теплоты испарения цикланов

n	L по уравнению (3) на основании данных		Литературные данные		
	[3]	[4]	[5]	[6]	[3]
3	4,002	3,954	4,065 предпол.	—	—
4	5,336	5,272	5,580 предпол. 5,582 (ур-ние (8) [5])	—	—
5	6,670	6,590	от 6,792 до 890 (четыре знач.) 6,810 рекоменд.	6,818	7,0
6	8,004	7,908	от 7,836 до 7,889 (четыре знач.) 7,870 принято 7,940 [7]	7,895	8,0
7	9,338	9,226	—	—	8,9
8	10,672	10,544	—	—	10,4
9	12,006	11,862	—	—	—
10	13,340	13,180	—	—	—

ины другими методами. При $n=4$ отклонение вдвое больше,но приведенре литературное значение является единственным, полученным по уравению (8) работы [5].

Выводы

1. В работе предложен новый способ расчета теплот испарения циклаов (ур-ние (3)).
2. По уравнению (3) вычислены значения теплот испарения цикланов, ля которых литературные данные отсутствуют полностью.
3. Линейная зависимость теплоты испарения от числа CH_2-групп, вхоящих в цикл, позволяет предположить одинаковый характер межмолеулярных сил в жидких цикланах, независимо от величины, формы молеул и типа [8] межатомной связи.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
13.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

О. Н. Качинская, Вестн. МГУ, № 2, 1957; Ж. физ. химии, 30, 135, 1956.
Справочник Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов под ред. Тиличеева, Гостоптехиздат, М.— Л., вып. 3, стр. 445, 1951.
R. Spitzer, H. M. Huffman, J. Amer. Chem. Soc., 69, 211, 1947.
E. I. Prosen, F. D. Rossini, J. Research Nat. Bur. Standards, 36, 269, 1946.
Справочник Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов под ред. Тиличеева, Гостоптехиздат, М.— Л., вып. 5, стр. 279, 1954; вып. 6, стр. 246, 1957.
Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, Amer. petrol. Inst. Res. project, 44, 1953.
Г. Паркс, Г. Хаффман. Свободные энергии органических соединений, ОНТИ, 1936.
В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд-во МГУ, 1953.

THE HEATS OF VAPORIZATION OF CYCLANES

O. N. Kachinskaya (Moscow)

Summary

The heats of vaporization of cyclanes with the number of atoms in the ring $n = 3$—10 ve been calculated. The heats of vaporization are to a first approximation dependent on the number of atoms in the ring, permitting the assumption to be made of the entical character of the intermolecular forces in liquid cyclanes.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

III. СИСТЕМА МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА—1, 2-ДИХЛОРЭТАН — ВОДА

В. В. Удовенко и Л. П. Александрова

В настоящей статье приводятся полученные нами экспериментальн данные по давлению насыщенного пара в системе муравьиная кислота 1,2-дихлорэтан — вода при 30, 40 и 60°. Изучение взаимной растворим сти показало, что в этой системе имеется большая область расслаиван [1]. В связи с этим давление и состав насыщенного пара гомогенной час системы определялись при помощи прибора Скетчарда [2], а расслаива щихся смесей в приборе, предложенном В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткул ной [3]. Давление пара измерялось с точностью 0,2 *мм*, а температура к пения с точностью 0,02°.

Двойные системы анализировались титрованием кислоты едким бар том. При анализе тройных систем кроме титрования кислоты еще определ лась плотность раствора. С этой целью предварительно была измерена пло ность трехкомпонентных смесей, и по полученным данным вычерчена треугольном изображении аналитическая диаграмма. Плотность определ лась при помощи пикнометра емкостью 2 *мл* в термостате при 30 ±0,0 Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Плотность растворов системы муравьиная кислота — 1,2-дихлорэтан — вода

Вес. % дихлорэтана	Плотность, $d_{4°}^{30°}$	Вес. % дихлорэтана	Плотность $d_{4°}^{30°}$
I. Кислота — вода 63,71 : 36,29		V. Кислота — вода 96,58 : 3.42	
0,00	1,1359	0,00	1,2014
1,91	1,1370	4,96	1,2020
6,27	1,1400	15,96	1,2025
II. Кислота — вода 70,09 : 29,91		21,90	1,2027
0,00	1,1495	32,13	1,2035
2,27	1,1514	36,57	1,2043
4,62	1,1528	48,33	1,2068
7,12	1,1537	50,95	1,2074
III. Кислота — вода 77,23 : 22,77		59,64	1,2101
0,00	1,1650	VI. Кислота — вода 98,13 : 1,97	
3,33	1,1673	0,00	1,2014
5,97	1,1688	4,58	1,2019
12,80	1,1713	9,38	1,2019
IV. Кислота — вода 90,80 : 9,20		24,81	1,2022
0,00	1,1885	29,55	1,2029
7,71	1,1892	49,12	1,2051
13,39	1,1917	58,55	1,2079
22,63	1,1933	Система кислота — дихлорэтан	
30,19	1,1931	13,45	1,2038
		24,37	1,2043
		27,23	1,2038
		34,24	1,2045
		48,12	1,2056
		62,76	1,2094
		100,00	1,2360

Очистка веществ и значения их констант приведены в предыдущей статье [1].

Анализ пара, состав которого приходился на область расслаивания, проводился путем предварительного прибавления взвешенного количества муравьиной кислоты до полной гомогенизации раствора. После этого определялись содержание кислоты и плотность раствора, и по аналитической диаграмме находился состав. Исходя из общего содержания кислоты и количества кислоты, прибавленного для гомогенизации раствора, вычислялся состав исходной расслаивающейся смеси.

Таблица 2

Давление и состав пара системы муравьиная кислота — дихлорэтан при 30, 45 и 60°

Вес. % кислоты		Общее давление	Парциальное давление кислоты	Парциальное давление дихлорэтана
Жидкость	Пар			
30°				
100,00	100,00	54,5	54,5	0,0
77,23	37,34	109,5	62,0	47,5
71,50	33,70	115,5	60,3	55,1
59,70	30,72	121,5	59,3	62,2
45,93	28,80	123,8	57,6	66,2
34,01	27,57	124,7	56,1	68,5
28,79	26,80	124,6	54,9	69,7
24,62	26,03	124,6	53,7	70,9
17,83	23,85	124,0	49,9	74,1
0,00	0,00	100,5	0,0	100,5
45°				
100,00	100,00	106,2	106,2	0,0
76,29	35,27	210,0	113,3	96,7
71,98	34,15	217,0	114,4	102,5
58,20	30,57	230,3	112,1	118,2
43,98	28,26	236,1	108,2	127,9
33,34	27,08	237,0	105,3	136,7
28,77	26,52	237,3	103,7	133,5
24,50	25,62	237,3	101,0	136,3
18,03	23,77	236,5	95,0	141,5
0,00	0,00	195,0	0,0	195,0
60°				
100,00	100,00	194,0	194,0	0,0
76,13	36,13	371,3	203,9	167,4
72,77	34,45	381,9	202,7	179,2
57,26	30,03	410,0	196,9	213,1
44,20	28,25	419,0	192,3	226,7
32,34	26,55	423,5	185,3	238,2
28,57	26,32	424,5	184,5	240,0
23,55	25,25	424,5	178,7	245,8
18,59	23,59	423,3	169,9	254,4
0,00	0,00	344,8	0,00	344,8

Результаты определения давления пара двойной системы муравьиная кислота — 1,2-дихлорэтан приведены в табл. 2. Кривая давления пара проходит через максимум. Состав азеотропной смеси при разных температурах был определен графически по диаграммам равновесия жидкость—пар. Как показывает табл. 4 (см. ниже), в системе муравьиная кислота — 1,2-дихлорэтан состав азеотропной смеси с изменением температуры почти не изменяется.

Данные по давлению пара двойной системы муравьиная кислота — вод приведены в табл. 3. В этой системе кривая давления пара проходит че рез минимум. Состав азеотропной смеси этой системы, имеющей максиму температуры кипения, также был определен графически по диаграмма

Таблица 3

Давление и состав пара системы муравьиная кислота — вода при 30, 45 и 60°

Вес. % кислоты		Общее давление	Парциальнее давление кислоты	Парциальное давление воды
Жидкость	Пар			
		30°		
0,00	0,00	31,9	0,0	31,9
12,83	5,13	30,5	0,6	29,9
24,66	13,82	29,4	1,7	27,7
38,23	28,64	28,0	3,8	24,2
47,82	39,46	27,0	5,5	21,5
54,92	49,31	26,5	7,3	19,2
62,03	62,32	26,1	10,3	15,8
71,09	73,98	26,9	14,2	12,7
81,96	91,70	30,5	21,3	9,2
96,95	99,15	49,7	48,6	1,1
100,00	100,00	54,5	54,5	0,0
		45°		
0,00	0,00	72,0	0,00	72,0
11,84	4,84	69,6	1,4	68,2
24,25	12,80	67,5	3,7	63,8
37,72	24,18	64,3	7,1	57,2
47,47	37,26	61,7	11,6	50,1
54,60	47,45	59,7	15,6	44,1
62,27	59,61	58,7	21,9	36,8
64,92	64,93	54,4	24,5	33,9
70,74	74,57	59,5	31,8	27,7
81,44	89,39	66,0	50,6	15,4
90,70	96,49	80,0	73,2	6,8
96,99	99,51	97,8	96,6	1,2
100,00	100,00	106,2	106,2	0,0
		60°		
0,00	0,00	149,5	0,0	149,5
11,27	6,02	146,0	3,6	142,4
22,16	11,54	141,7	6,9	134,8
36,52	22,97	135,0	14,1	120,9
47,54	34,26	129,0	21,8	107,2
54,65	44,99	125,6	31,0	94,6
62,28	57,87	121,7	42,5	79,2
68,95	69,59	120,5	56,9	63,6
70,69	72,57	121,8	62,0	59,9
81,71	88,71	130,2	98,3	32,0
91,45	96,31	154,0	140,3	13,7
97,45	99,45	181,0	178,5	2,5
100,00	100,00	194,0	194,0	0,0

равновесия жидкость — пар. Согласно табл. 4, в азеотропной смеси это системы при повышении температуры увеличивается содержание кислоты. Давление пара муравьиная кислота — вода изучали также М. С. Вре ский, Н. А. Гельд и С. А. Шукарев [4] при 25 и 60°. По их данным азе тропная смесь при 60° содержит 69 вес. % кислоты, что совпадает с наши ми данными. Появление минимума давления пара в этой системе обуслов лено взаимодействием муравьиной кислоты с водой [5—7].

Таблица 4

Составы двойных азеотропных смесей

t, °C	$HCOOH - C_2H_4Cl_2$		$HCOOH - H_2O$		$H_2O - C_2H_4Cl_2$	
	Давление пара, *мм* рт. ст.	Вес. % кислоты	Давление пара, *мм* рт. ст.	Вес. % кислоты	Давление пара, *мм* рт. ст.	Вес. % воды
30	124,6	26,0	26,0	62,0	130,8	5,0
45	237,3	26,0	58,8	65,0	261,0	6,6
60	424,5	25,9	121,8	69,0	492,0	7,9

Двойная система 1,2-дихлорэтан — вода является гетероазеотропной. Состав гетероазеотропа определялся экспериментально при 30 и 45°. Для 60° были взяты литературные данные [8].

Для гетерогенной области тройной системы экспериментальные данные по составу сопряженных растворов, давлению и составу пара при 30, 40 и 60° приведены в табл. 5. Как показывают данные, при увеличении содер-

Таблица 5

Состав сопряженных растворов, давление и состав пара при 30, 45 и 60°

Содержание компонентов вес. %									Общее давление P	Парциальное давление		
Верхний слой			Нижний слой			Пар						
$HCOOH$	$C_2H_4Cl_2$	H_2O	$HCOOH$	$C_2H_4Cl_2$	H_2O	$HCOOH$	$C_2H_4Cl_2$	H_2O		$HCOOH$	$C_2H_4Cl_2$	H_2O
30°												
15,93	1,80	82,27	0,18	99,81	0,01	0,22	93,58	6,20	129,1	0,5	94,3	34,4
26,34	2,00	71,66	0,33	99,64	0,03	0,57	93,92	5,51	128,0	1,3	95,8	30,9
35,10	3,00	61,90	0,52	99,43	0,05	1,13	93,03	5,84	126,8	2,4	92,5	31,9
45,51	4,00	45,51	0,90	99,00	0,10	1,83	93,23	4,94	125,2	4,0	93,9	27,4
65,14	15,80	19,06	6,23	93,17	0,60	11,44	83,80	4,76	121,0	22,1	75,4	23,5
52,41	42,39	5,20	20,92	77,08	2,00	18,42	77,53	4,05	121,5	34,6	67,6	19,4
45°												
16,45	2,00	81,55	0,23	99,74	0,03	0,38	93,35	6,27	258,0	1,6	187,2	69,2
26,56	3,00	70,43	0,43	99,51	0,06	0,62	93,02	6,36	255,1	2,6	183,5	69,0
44,17	4,70	51,13	1,10	98,73	0,17	2,15	90,90	6,95	248,8	8,6	169,2	71,1
53,96	7,30	38,74	2,04	97,62	0,34	4,37	89,03	6,60	244,1	17,0	161,3	65,8
59,79	11,20	29,01	3,09	96,40	0,51	5,65	88,00	6,35	240,8	21,7	156,9	62,2
57,22	23,50	13,28	10,74	83,26	2,00	15,36	79,87	4,77	233,5	55,5	134,0	44,0
51,52	39,00	9,48	19,93	77,07	3,00	15,90	79,03	5,07	234,0	56,7	131,1	46,2
60°												
14,86	1,80	83,34	0,27	99,67	0,06	0,49	91,09	8,42	481,4	3,7	316,7	161,0
21,05	2,10	76,85	0,42	99,50	0,08	0,65	91,10	8,25	478,0	4,9	315,8	157,3
44,01	6,00	49,99	1,49	98,26	0,25	2,48	89,14	8,38	460,9	17,5	292,3	151,1
52,28	9,00	38,82	2,51	97,17	0,42	4,76	87,19	8,05	452,0	32,7	278,1	141,2
59,21	16,00	24,79	5,36	93,73	0,91	7,50	85,04	7,46	439,7	49,9	263,0	126,8
59,60	18,80	21,60	9,08	88,72	2,20	13,99	79,48	6,53	427,0	88,3	233,3	105,4
—	—	—	—	—	—	15,50	78,60	5,90	429,0	99,1	233,5	95,4

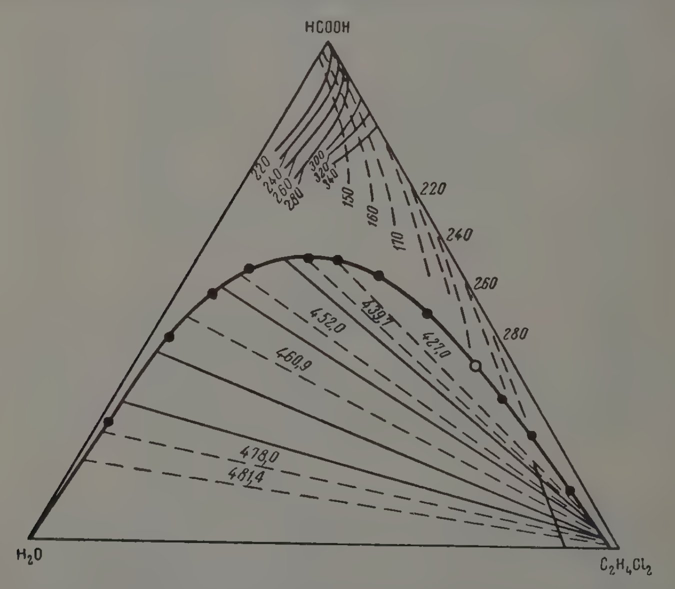
жания кислоты давление пара вначале уменьшается, а затем несколько увеличивается. Минимальное значение давления пара соответствует гетероазеотропической линии. Образующаяся в системе гетероазеотропная смесь имеет максимальную температуру кипения. Состав гетероазеотропной смеси при 30, 45 и 60° представлен в табл. 6.

Таблица 6

Состав гетероазеотропной смеси

Т. кип., °C	Давление, *мм* рт. ст.	Вес. %		
		HCOOH	$C_2H_4Cl_2$	H_2O
30,0	121,0	11,44	83,81	4,76
45,0	233,5	15,36	79,87	4,77
60,0	429,0	15,50	78,60	5,90

По нашим данным азеотропная смесь в трехкомпонентной системе содержит 15,5 вес. % муравьиной кислоты. В системе муравьиная кислота — дихлорэтан азеотропная смесь содержит 26 вес. % кислоты. Однако по литературным данным [9] в последней двухкомпонентной системе содержание кислоты равно 14 вес. %, причем это количество кислоты было найдено не по кривым давления пара, а путем азеотропной перегонки. Сравнение наших данных показывает, что литературные данные относятся не к двойной



системе муравьиная кислота — дихлорэтан, а к тройной: муравьиная кислота — дихлорэтан — вода. Это обстоятельство могло иметь место, если для работы была взята недостаточно хорошо обезвоженная муравьиная кислота.

Для гомогенной области тройной системы были изучены четыре разреза с различным постоянным отношением кислоты и воды. Давление пара было изучено только при 45 и 60°. При температуре 30° измерить давление пара не удалось из-за встретившихся экспериментальных затруднений. Экспериментальные данные по давлению и составу пара, а также составу жидкости приведены в табл. 7.

Данные по взаимной растворимости и давлению пара при 60° представлены на треугольной диаграмме, где состав выражен в вес. %. Над каждой нодой, изображенной пунктирной линией, написано соответствующее давление пара. Сплошными линиями обозначены ноды для синтетических смесей.

Таблица 7

Давление и состав пара и состав равновесной жидкости при 45 и 60°

Плотность при 30°		Содержание компонентов, в вес. %						Общее давление	Парциальное давление		
		Жидкость			Пар						
Жидкость	Пар	HCOOH	$C_2H_4Cl_2$	H_2O	HCOOH	$C_2H_4Cl_2$	H_2O		HCOOH	$C_2H_4Cl_2$	H_2O
45°											
I. Кислота — вода		81,44	0,00	18,56	89,39	0,00	10,61	66,0	50,6	0,0	15,4
1,1745	1,1895	80,13	1,20	18,67	84,05	4,75	11,20	68,0	49,8	1,3	16,9
1,1762	1,1919	81,09	1,00	17,91	84,28	6,50	9,22	69,5	52,8	1,9	14,8
1,1792	1,2080	73,46	9,20	17,34	19,72	76,32	3,96	175,3	52,9	95,2	27,1
II. Кислота — вода		96,99	0,00	3,01	99,51	0,00	0,49	97,8	96,6	0,0	1,2
1,2035	1,2051	96,59	1,75	1,66	86,67	11,20	0,13	106,0	99,8	5,9	0,4
1,2038	1,2048	95,12	3,30	1,58	80,43	18,50	1,07	111,4	97,7	10,4	3,3
1,2022	1,2036	93,03	4,10	2,87	70,69	27,10	2,21	122,5	97,4	17,3	7,8
1,2027	1,2061	90,50	7,00	2,50	57,55	40,75	1,70	137,7	98,0	32,3	7,4
1,2020	1,2071	89,03	8,00	2,97	51,73	46,80	1,47	151,0	101,2	42,5	7,3
1,2020	1,2100	85,29	11,70	3,01	42,74	56,30	0,96	173,5	103,9	63,6	6,0
1,2022	1,2114	83,81	13,20	2,99	39,08	60,30	0,62	182,0	103,6	74,2	4,2
1,2030	1,2141	76,33	21,25	2,42	31,94	66,90	1,16	206,0	99,7	97,4	9,3
II. Кислота — вода		77,50	0,00	22,50	84,00	0,00	16,00	62,0	41,7	0,0	20,3
1,1564	1,1987	71,28	1,00	27,72	63,81	21,59	14,60	69,0	39,6	6,2	23,2
1,1569	1,2008	70,38	2,10	27,52	30,04	57,48	12,48	85,0	28,8	25,6	30,6
1,1568	1,2007	70,12	2,25	27,63	28,21	61,11	10,68	88,7	29,8	30,0	28,9
V. Кислота — вода		90,70	0,00	9,30	96,49	0,00	3,51	80,0	73,2	0,0	6,8
1,1910	1,0020	89,57	1,10	9,33	91,42	8,60	1,98	85,3	77,6	3,4	4,3
1,1921	1,1907	88,77	2,25	8,98	65,31	22,50	12,19	99,5	57,1	9,1	27,2
1,1923	1,2042	86,55	4,60	8,85	53,54	43,70	2,76	122,0	80,7	30,6	10,6
1,1942	1,2106	82,03	9,60	8,37	39,38	59,40	1,22	158,5	89,1	62,4	7,0
1,1919	1,2115	76,88	13,70	9,42	25,47	69,50	5,03	101,0	68,9	87,3	34,8
60°											
I. Кислота — вода		81,71	0,00	18,30	88,71	0,00	11,29	130,2	98,3	0,0	32,0
1,1750	1,1886в	81,19	0,50	18,31	86,61	2,00	11,31	131,0	97,5	1,0	32,5
1,1785	1,1927	82,95	0,40	16,65	83,24	7,70	9,06	136,9	103,6	4,5	28,8
1,1780	1,2040	80,75	2,10	17,15	47,48	38,35	4,17	120,0	118,7	44,6	26,6
1,1779	1,2040	75,05	7,25	17,70	23,52	71,40	5,08	277,0	93,5	131,8	51,6
II. Кислота — вод		97,45	0,00	2,55	99,45	0,00	0,55	181,0	178,5	0,0	2,5
1,2040	1,2048	96,32	2,20	1,48	91,87	7,90	0,23	190,0	181,6	7,3	1,2
1,2031	1,2030	95,84	2,20	—1,96	85,58	12,20	0,22	200,0	176,6	11,7	11,7
1,2037	1,2048	94,02	4,25	1,73	74,79	23,70	1,52	212,5	177,2	26,1	9,2
1,2021	1,2059	91,76	5,20	3,04	62,18	36,40	1,42	234,5	176,3	47,9	10,3
1,2026	1,2071	89,65	7,75	2,60	54,73	44,00	1,27	256,0	178,7	66,7	10,6
1,2026	1,2082	87,29	9,90	2,81	46,17	62,20	1,63	292,0	180,8	95,0	16,3
1,2027	1,2107	83,84	13,30	2,86	40,41	58,50	1,09	318,5	182,9	123,0	12,6
1,2026	1,2133	77,60	19,50	2,90	32,99	65,50	1,51	358,9	176,0	162,4	20,6
II. Кислота — вода		74,30	0,00	25,70	78,50	0,00	21,50	124,0	73,0	0,0	51,0
1,1628	1,1694	74,39	0,90	24,71	75,76	2,25	19,99	125,3	74,2	1,0	50,1
1,1638	1,1747	74,48	1,25	24,27	71,14	9,50	19,36	129,3	73,6	4,6	51,2
1,1558	1,1985	70,58	1,40	28,02	39,44	42,42	16,14	159,0	62,5	31,2	65,3
1,1659	1,2016	73,44	3,30	23,26	29,55	60,80	9,65	198,0	71,0	67,8	59,2
V. Кислота — вода		91,45	0,00	8,55	96,31	0,00	3,69	154,0	140,3	0,0	13,7
1,1939	1,2020	89,48	2,50	8,02	80,11	17,00	2,89	167,8	140,9	13,8	13,0
1,1926	1,2019	87,08	4,00	8,92	62,01	32,80	5,19	200,5	137,4	33,8	29,4
1,1935	1,2066	85,16	6,50	8,35	48,61	48,30	3,09	239,0	147,2	67,9	23,9
1,1942	1,2166	77,57	14,00	8,43	25,89	72,50	1,61	233,5	135,6	176,4	21,5

В гомогенной области тройной диаграммы сплошными линиями изображены проекции поверхности жидкости, а пунктирными — поверхности пара. На стороне треугольника, соответствующей двойной систем муравьиная кислота — дихлорэтан, приведены значения давления пар. соответствующих изобар. У сплошных линий для жидкости также указано давление пара. Как видно из рисунка, линии пара обрываются далеко от гетерогенной области, что связано с большим различием в состава: жидкости и пара. Если взять жидкость с еще большим содержанием дихлорэтана, то состав пара попадает в гетерогенную область.

Выводы

1. Измерены давление пара и состав жидкости и пара двойных систе муравьиная кислота — 1,2-дихлорэтана и муравьиная кислота — вод при 30, 45 и 60°.

По кривым давления пара определен состав азеотропных смесей пр тех же температурах.

2. Экспериментально определен состав гетероазеотропа в системе ди хлорэтан — вода при 30 и 45°.

3. Измерена плотность гомогенной части тройной системы муравьина кислота — дихлорэтан — вода.

4. Измерены давление пара и состав жидкости и пара расслаиваю щихся и гомогенных смесей тройной системы муравьиная кислота — ди хлорэтан — вода при температурах 30, 45 и 60°.

5. Определен состав тройной азеотропной смеси при температура 30, 45 и 60°.

Киевский политехнический институт

Поступила 7.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Удовенко и Л. П. Александрова. Ж. физ. химии, 32, 188 1958.
2. G. Scatchard, C. L. Raymond, H. H. Gilmann, J. Amer. Chem Soc., 60, 1275, 1938.
3. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Ж. физ. химии, 26, 211, 195
4. М. С. Вревский, Н. А. Гельд, С. А. Шукарев, ЖРФ-ХО, 59, 61 1927.
5. А. А. Глаголева, Ж. общ. химии, 11, 765, 1941.
6. А. А. Глаголева, Ж. общ. химии, 16, 21, 1946.
7. А. А. Глаголева, Ж. общ. химии, 17, 1044, 1947.
8. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Ж. физ. химии, 26, 1438, 195
9. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, ИИЛ, Москва, 1951.

VAPOR PRESSURE OF TRI-COMPONENT SYSTEMS

III. THE SYSTEM FORMIC ACID — 1,2-DICHLOROETHANE — WATER

V. V. Udovenko and *L. P. Aleksandrova (Kiev)*

Summary

The results are presented of measurements of the vapor pressure and liquid compo tion of the binary systems formic acid — 1,2-dichloroethane and formic acid — water a of the ternary system formic acid — 1,2-dichloroethane — water. For these systems t composition of azeotropic mixtures has been determined for a number of temperatur

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 6

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

О КОМПОНЕНТНОМ АНАЛИЗЕ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ПО ОСЛАБЛЕНИЮ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ

В. С. Меркулов и А. В. Климушев

Рядом авторов [1—5] использовался метод ослабления γ-излучения для компонентного анализа бинарных систем. В качестве таких систем исследовались различные смеси, эмульсии, растворы, а также химические соединения.

В последнем случае одним из компонентов считался элемент, содержание которого необходимо было определить, а вторым — остальная часть соединения.

Ниже рассматривается теория метода в общем виде.

Массовое содержание φ определим как отношение массы первого компонента m_1 в анализируемом объеме к массе бинарной системы $m = m_1 + m_2$ в том же объеме: $\varphi = m_1/m$ (m_2 — масса второго компонента). При просвечивании контролируемого объема на пути излучения находится также вещество оболочки, ограничивающей исследуемую систему.

Для узкого пучка монохроматического γ-излучения имеет место экспоненциальный закон ослабления:

$$I = I_0 e^{-\sum_{1}^{n} \mu_{0i} m_i}, \qquad (1)$$

где I_0 и I — соответственно количество излучения до и после прохождения исследуемой системы и ограничивающей ее оболочки; μ_{0i} — массовый коэффициент ослабления i-го компонента: m_i — масса i-го компонента на пути излучения. Защитная оболочка будет считаться третьим компонентом, масса которого на пути излучения m_3 постоянна и может быть исключена контрольным измерением:

$$I_1 = I_0 e^{-\mu_{03} m_3}. \qquad (2)$$

В качестве следующего уравнения запишем условие полноты заполнения объема, ограниченного оболочкой:

$$\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} = D, \qquad (3)$$

где D — длина пути излучения в среде, ρ_1 и ρ_2 — средние истинные плотности первого и второго компонентов.

Под величиной средней истинной плотности будем понимать среднюю плотность компонента по всем точкам контролируемого объема, занятым только этим компонентом. Для не связанных химически компонентов данное определение сохраняет физический смысл при любой степени дисперсности бинарной системы.

Для химически связанных компонентов точки объема, занятые компонентом, являются, очевидно, точками объема, занятыми его атомами.

Решая совместно уравнения (1), (2), (3) и вводя обозначения:

$$A = \ln \frac{I}{I_1}, \quad A_2 = \mu_{02} D \rho_2, \quad p = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1}, \quad n = \frac{\mu_{01} - \mu_{02}}{\mu_{02}},$$

получим

$$\varphi = \frac{A - A_2}{Ap + A_2 n}. \qquad (4)$$

Величины A характеризуют степень ослабления излучения веществом: A — ослабление излучения исследуемой системой, A_2 — ослабление излучения при заполнении контролируемого объема целиком вторым компонентом. В дальнейшем нам понадобятся также величины:

$$A_3 = \mu_{02} m_3 \quad \text{и} \quad n_3 = \frac{\mu_{03} - \mu_{02}}{\mu_{02}}.$$

Рассмотрим два частных случая.

1. $n = 0$. Это равенство выполняется строго, если оба компонента состоят и одного и того же вещества в двух различных агрегатных состояниях, и приближенн при использовании γ-излучения с энергией квантов в диапазоне 0,3÷2,3 MeV. В это случае $\varphi = \frac{1}{p}\left(1 - \frac{A_2}{A}\right)$. Анализ этого случая дан в работе [6].

2. $n \gg p\frac{A}{A_2}$. Этот случай имеет место при использовании мягкого γ-излучени (энергия квантов $< 0{,}3$ MeV).

Тогда

$$\varphi = n\left(\frac{A}{A_2} - 1\right).$$

Последняя формула приведена в работе [4], посвященной определению содержани серы в углеводородах.

Степень применимости разбираемого метода во многом определяется величино погрешности измерения. Последняя складывается из частей, обусловленных аппар турной и статистической ошибками регистрации излучения. Статистическая ошибк определяется случайным характером процесса радиоактивного распада в источнике является фактором, принципиально ограничивающим точность измерения. Ниже ра сматривается только эта составляющая погрешности. Величина ее зависит от энерги γ-квантов применяемого излучения и может быть уменьшена рациональным выборо излучателя.

Статистическая ошибка регистрации количества излучения равна

$$\Delta I = \sqrt{I\eta}, \qquad (5)$$

где η — эффективность детектора.

Если считать, что величина I_1 может быть определена при тарировке со скол угодно высокой точностью, погрешность определяется статистической ошибкой р гистрации I.

Дифференцируя (4) по I и используя равенство (5), можно записать следующе выражение, определяющее величину погрешности $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \frac{(1 - p\varphi)^2}{A_2\sqrt{I\eta}\,(p + n)} \exp\left\{\frac{A_3}{2}(1 + n_3) + \frac{A_2}{2}\left(\frac{1 + n\varphi}{1 - p\varphi}\right)\right\}. \qquad (6)$$

Согласно равенству (6) величина $\Delta\varphi$ зависит от величин, характеризующих исто ник — I_0, детектор — η, анализируемую систему p, φ, взаимодействие излучения с ан лизируемой системой и оболочкой — A_2, A_3, n_2, n_3. Последние четыре параметра з ключают в себе зависимость $\Delta\varphi$ от энергии E квантов применяемого излучения.

Форма зависимости $\Delta\varphi(E)$ имеет седлообразный вид. Минимум погрешности лежи при некотором значении энергии квантов излучения, которое и является оптимальны для анализа предложенной системы.

Условие минимума определяется обычным путем: $\partial\Delta\varphi/\partial E = 0$.

Несмотря на важность рационального выбора излучения для практических пр менений, соответствующий критерий трудно выразить в явном виде.

Для общего случая, считая только что $\eta(E) = \text{const}$, можно записать:

$$\left[\left(\frac{1 + n\varphi}{2(1 - p\varphi)} - \frac{1}{A_2}\right)D\rho_2 + \frac{m_3}{2}(1 + n_3)\right]\frac{\partial\mu_{02}}{\partial E} +$$
$$+ \left(\frac{A_2\varphi}{2(1 - p\varphi)} - \frac{1}{p + n}\right)\frac{\partial n}{\partial E} + \frac{\mu_{03}m_3}{2}\frac{\partial n_3}{\partial E} = 10. \qquad (7)$$

Величины μ_{02}, n, n_3, входящие в выражение (7), сложным образом зависят от эне гии излучения.

На рисунке приведено семейство кривых $\mu_0(E)$ для ряда элементов, построенн по данным Дэйвиссона (см. [7]), которые определяют также величины n, n_3. Кривы естественным образом разбиваются на следующие участки:

а) Область преобладания комптон-эффекта. В этой области $n = n_3 = 0$. Дл легких элементов это соответствует энергиям 0,3÷2,3 MeV.

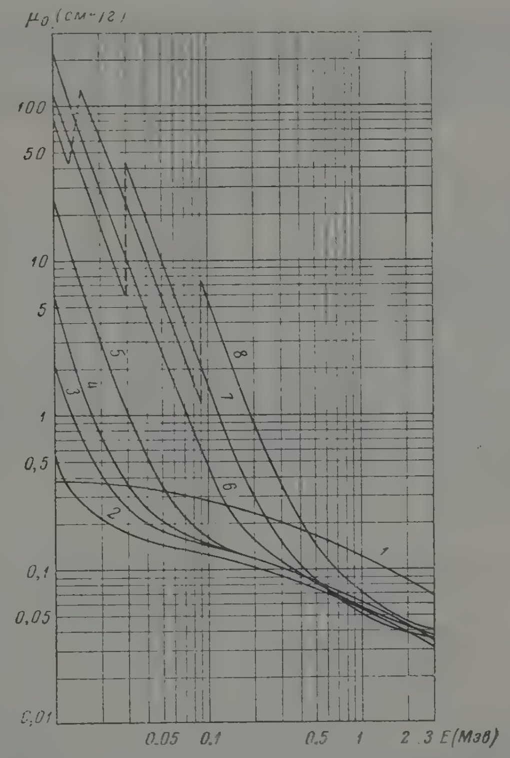
б) Область преобладания «нормального» фотоэффекта — до появления k-, L M-скачков. Для легких элементов это соответствует энергиям 0,01÷0,1 MeV. В это области функция $\mu_0(E, Z)$ (Z — атомный номер) допускает разделение переменн $\mu_0(E, Z) = f_1(E)f_2(Z)$, вследствие чего $n = \text{const}$.

в) Промежуточная область (между областями *1* и *2*) — область «перегиба» крив $\mu_0(E)$.

В этой области $n(E)$ изменяется монотонно: при этом $\partial n/\partial E$ и $\partial\mu_0/\partial E$ имеют одинаковые знаки, если индекс 2 относится к элементу с меньшим Z.

г) Область K-, L-, M-скачков.

Для некоторых частных случаев, соответствующих названным областям, можно выразить явным образом критерий выбора оптимальной энергии излучения и величину погрешности, соответствующую указанному выбору.



Кривые зависимости массового коэффициента ослабления от энергии γ-квантов, относящиеся соответственно к элементам: *1* — H ($Z = 1$), *2*—Be ($Z = 4$), *3* — C ($Z=6$), *4*—O ($Z = 8$), *5*—Al ($Z=13$), *6* — Cu ($Z = 29$), *7* — Sn ($Z = 50$), *8* — Pb ($Z = 82$).

а) $n = n_3 = 0$:

$$\mu_{02} = \frac{2}{m_3 + \dfrac{D\rho_2}{1-p\varphi}}, \qquad \Delta\varphi = \frac{e\,(1-p\varphi)^2}{A_2 p\sqrt{I_0\eta}}; \tag{8}$$

б) $n = \text{const}$:

$$\mu_{02} = \frac{2}{(1+n_2)\,m_3 + D\rho_2\dfrac{1+n\varphi}{1-p\varphi}},$$

$$\Delta\varphi = \frac{e\,(1-p\varphi)^2}{A_2\,(p+n)\sqrt{I_0\eta}}. \tag{9}$$

в) $\partial n/\partial E > 0$, $m_3 = 0$. Оптимальная энергия лежит в интервале, границы которого определяются равенствами:

$$\mu_{02} = \begin{cases} \dfrac{1}{D\rho_2}\,\dfrac{2\,(1-p\varphi)}{(p+n)\,\varphi}, \\[2mm] \dfrac{1}{D\rho_2}\,\dfrac{2\,(1-p\varphi)}{1+n\varphi}. \end{cases} \tag{10}$$

Если также $p=0$, $n\varphi \gg 1$, то

$$\mu_{02} = \frac{2}{D\rho_2 n\varphi}, \qquad \Delta\varphi = \frac{e\varphi}{2\sqrt{I_0\eta}}. \quad (1$$

Пользуясь написанными критериями, определяют оптимальную энергию γ-ква тов и затем подбирают изотоп при помощи известных каталогов [8]. Исходя из заданно погрешности измерения, определяют необходимое количество излучения и затем і времени измерения, эффективности регистрации и геометрическому фактору использ вания излучения с учетом ослабления излучения защитными оболочками — мощнос источника.

Поступила
16 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Л. Миропольский, М. А. Стырикович, Изв. АН СССР, Отд. те н., № 9, 154, 1955.
2. R. N. Bartolomew, R. M. Casagrande, Industr. and Engng Chen 428, 1957.
3. D. H. Thurnau, Analit. Chem., 1772, 1957.
4. H. K. Hughes, J. W. Wilezewsky, Analit. Chem., 1889, 1954.
5. J. F. Cameron: доклад на Международной конференции по применению ради изотопов в научных исследованиях, Париж, 1957.
6. В. С. Меркулов, А. В. Климушев. Измерит. техника, №-12, 52, 195
7. Бета- и гамма-спектроскопия, Госиздат физ.-мат. литературы, М., 1959.
8. Изотопы, источники излучения и радиоактивные материалы (каталог), Атомизда 1959.

THE COMPONENT ANALYSIS OF BINARY SYSTEMS FROM THE ABSORPTION OF γ-RADIATION

***V. S. Merkulov* and *A. V. Klimushev* (Moscow)**

Summary

A number of authors has employed the absorption of γ-radiation for the compone analysis of binary systems. As such systems various mixtures, emulsions, solutions and cl mical compounds were employed. In the last case one of the components was consider phe element, of which the content had to be determined, and the second the rest of the co pound.

In the paper the general theory of the method has been discussed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т.XXXIV 1960 № 6

ПРИБОР ДЛЯ ГРАФИЧЕСКОГО ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ ПРИ ПОМОЩИ КРУГА ДЛЯ УСКОРЕНИЯ ОБРАБОТКИ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ

М. С. Сытилин

Самый старый метод графического дифференцирования заключается в нахождении ангенса угла наклона касательной. Однако этот метод имеет ряд очевидных существенных недостатков.

Вагнер [1] предложил прибор для нахождения производной в любой точке исследуемого графика. В этом приборе зеркальце, расположенное перпендикулярно к плоскости чертежа, вращается до положения, в котором видимая часть исследуемой кривой тановится плавным продолжением отраженной. Плоскость самого зеркала совпадает нормалью кривой в исследуемой точке. Зеркальце крепится в приборе, позволяющем делать отсчет угла плоскости зеркала с осью абсцисс.

Основным недостатком этого метода являются неопределенность в установлении лавности перехода дифференцируемой кривой в ее отражение, а тем самым трудность ценки точности найденного значения производной.

Некоторой разновидностью этого способа графического дифференцирования является дифференцирование при помощи угольника [2].

К. В. Чмутовым и В. Е. Ермишиным [3] описан прибор для графического построения производной функции. Этот прибор позволяет сразу строить по точкам график начений производной. Однако наличие конечной толщины преломляющего материала стеклянные палочки диаметром 1,5—2,0 *мм*) вносит некоторую ошибку при нахождении истинного значения производной в данной точке кривой.

В 1953—1957 гг. Н. В. Еремеевым [4] был предложен номографический способ рафического дифференцирования. Этот метод проще, хотя, как отмечает сам автор, н дает большую ошибку при углах касательной меньше 45°.

Нами был построен по методу Н. В. Еремеева график функции $y = e^x$ в большом асштабе, а затем сфотографирован на диапозитивной (негативной) стеклянной пластинке и рентгеновской пленке. На этом графике были нанесены значения производной y/dx. Это позволило находить значения производной по номограмме, не меняя масштаба.

Номограмма специальным приспособлением крепилась к чертежному прибору типа ЧП1М. Подобное устройство позволило быстро и по нескольку раз находить начение производной в любой точке графика. Самые лучшие результаты получаются огда, когда номограмма имеет большую кривизну, а это ограничено узкой областью начений самой экспоненциальной функции.

Если в приборе К. В. Чмутова и В. Е. Еремеева область нахождения производной ограничена со стороны больших значений производной, то в методе Н. В. Еремеева она ограничена как со стороны больших, так и со стороны малых значений роизводной. В обоих методах с увеличением масштаба производной уменьшается бласть нахождения значений производных.

В данной статье описывается более простой и, как нам кажется, довольно надежный метод графического дифференцирования. Известно, что если две кривые соприкасаются в одной точке, то их производные равны между собой (метод Н. В. Еремеева), одновременно их нормали совпадают. Вместо набора нескольких графиков с известными значениями производных проводится окружность с любым радиусом для касания в исследуемой точке кривой. Далее через центр этой окружности и точку касания роводится прямая, которая одновременно служит нормалью к исследуемой кривой точке касания. По тангенсу угла между нормалью и вертикальным диаметром окружности находят значение производной в точке касания (рис. 1). На этом принципе нами остроен прибор.

В прозрачной прямоугольной пластине делается отверстие. Через центр отверстия о всей длине пластины проводятся две взаимно перпендикулярные линии. По полупериметру отверстия наносятся значения тангенса угла от 0 до ± 90° (рис. 2,*а*). В отверстие пластины вставляется диск из прозрачного материала с несколькими окружностями, имеющими один общий центр с диском. Через этот центр проведен диаметр рис. 2,*б*). Диск вставляется в пластину с отверстием того же диаметра (± 0,05 *мм*), оторую лучше всего прикрепить к чертежному прибору (типа ЧП1М). Чтобы избежать лияния параллакса на точность отсчета, шкала на пластине и окружности на диске бращены к плоскости графика.

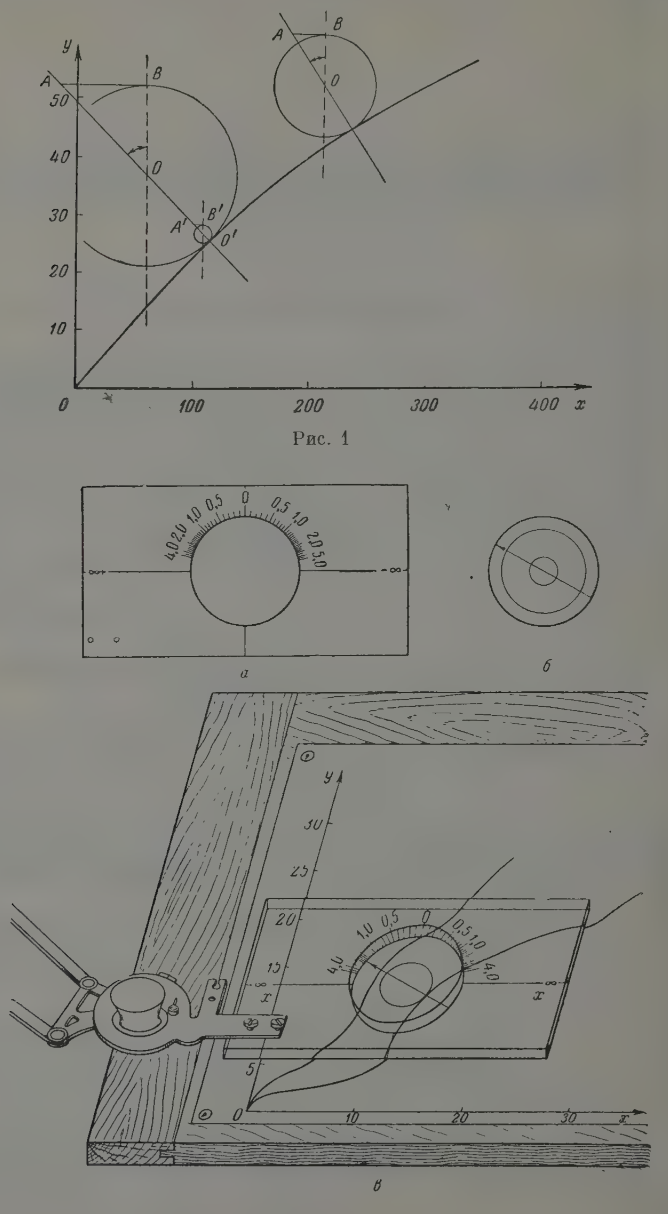


Рис. 1

Рис. 2

Для нахождения значений производной в произвольно выбранной точке и
следуемого графика (рис. 2,*в*) достаточно привести в соприкосновение одну из окруж
ностей на подвижном диске с кривой, например, в точке M, а при этом ось x—лини
бесконечности должна быть параллельной координатой оси x исследуемого графика
После этого вращают диск до тех пор, пока указатель (диаметр) не попадет в точк
касания. Конец указателя покажет на шкале значения производной в данной точк

Точность отсчета зависит от диаметра отверстия на пластине и не зависит от ди

иетра окружности, касающейся графика. С увеличением диаметра окружности, ка-
ающейся графика, точность отсчета производной не возрастает, так как одновремен-
о увеличивается область соприкосновения последней с исследуемой кривой и возра-
тает ошибка в определении точки касания. От масштаба исследуемого графика в боль-
шей степени зависит определение найденного значения производной в данной точке
рафика. Масштаб производной определяется по графику

$$I = \frac{\text{значение ординаты}}{\text{значение абсцисс}} \text{ при угле } 645^\circ$$

Этот прибор позволяет находить значения производной от $-\infty$ до $+\infty$, т. е. ахождение значений производной не ограничено ни с какой стороны.

При диаметре отверстия в 200 *мм* прибор позволяет найти значения производной до ретьего знака в интервале от |5,0| до |0,1|; до второго знака от |0,1| до |0,01| и от |30,0| о |5,0|; до одного знака от |0,01| до 0 и от |30,0| и более. Дальнейшее увеличение иаметра отверстия в пластине фактически не приведет к большей точности из-за ошиок в построении кривой.

Этот прибор не боится ударов (органическое стекло) и сравнительно прост в изготовлении.

В заключение приношу благодарность Н. В. Еремееву, коллективу кафедры физиеской химии МХТИ им. Д. И. Менделеева и особенно проф. С. В. Горбачеву за друкеские советы.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила
16.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

. A. Wagener, Phys. Z., 10, 57, 1909.
. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, 1952.
. К. В. Чмутов и В. Е. Ермишин, Журн. физ. химии, 29, 930, 1955.
. Н. В. Еремеев, Вестн. МГУ, № 3, 1953; № 6, 3, 1957.

APPARATUS FOR GRAPHICAL DIFFERENTIATION WITH THE AID OF A CIRCLE TO ACCELERATE THE TREATMENT OF KINETIC DATA

M. S. Sytilin *(Moscow)*

Summary

The method of graphical differentiation with the aid of a circle has been discussed nd on its basis an apparatus has been made and described for accelerating the determina- .on of the value of the derivative for any point on the curve. It has been shown that the egion in which the values for the derivative are found is not limited from any side.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ДИСКУССИЯ

ОБ АДДИТИВНОСТИ ЛОГАРИФМОВ ВЯЗКОСТИ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

(*Замечания к статье А. Я. Дейча* [1])

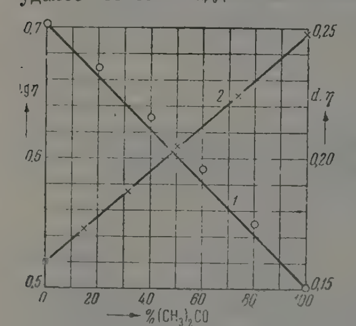
А. Б. Здановский

Для выражения изменения вязкости при смешении разных жидкостей имеетс относительно большое число формул [2]. Одна из них — эмпирическая формула Ар рениуса — предусматривает аддитивное изменение логарифмов вязкостей смешива мых жидкостей:

$$\lg \eta = x \lg \eta_1 + (1 - x) \lg \eta_2, \quad (1$$

где η_1 и η_2 — вязкости отдельных компонентов, x и $(1 - x)$ — их молярные или объем ные доли.

Д. А. Поспехов в своей работе [3] привел три новые системы, для которых ем удалось отметить аддитивность изменения логарифмов вязкостей компонентов с мо лярными долями. При этом он оговаривается, чт в подобном исследовании Кендалла [4], пользо вавшегося молярными долями, ни одна из рас смотренных им нескольких десятков систем н показала совпадения опытных и рассчитанны величин в полном интервале концентраций.



Однако А. Я. Дейч [1], основываясь на дан ных Д. А. Поспехова, сделал два неправильны вывода: 1) формула Аррениуса строго характери зует изменение вязкости идеальных смесей 2) по отклонению от нее можно с достоверность судить о химических взаимодействиях в системах

Ранее мною [2] были показаны на примера таких идеальных систем, как этиловый эфир—бензол, нитробензол—бензол, довольно значи тельные отклонения (до 5—8,5%) вычисленны по формуле Аррениуса значений вязкости от на блюденных. Тогда же мною была получена и уравнения Пуазейля новая зависимость в такой форме:

$$\frac{d}{\eta} = x \frac{d_1}{\eta_1} + (1 - x) \frac{d_2}{\eta_2}, \quad (2$$

где d, d_1 и d_2 — плотности смеси и компонентов, x и $(1 - x)$ — объемные доли ком понентов.

Применительно к вышеназванным двум органическим системам, а также к смеся изопиестических водных растворов $NaCl$ и NH_4Cl, $NaCl$ и KCl, Na_2CO_3 и $NaOH$ был отмечено [2] хорошее согласие новой зависимости с опытными данными.

В целях иллюстрации малой пригодности формулы Аррениуса я приведу еще дв примера.

На рисунке изображены $\lg \eta$ относительно мол. % и кинематические текучести $d/$ относительно объемн. % ацетона в системе метилпропилкетон—ацетон, изученно А. П. Тороповым [5]. Названная система состоит из компонентов одного класса хим ческих соединений, без химического взаимодействия. Кроме того, энергии связи моле кул 1-го и 2-го компонента, вычисленные по методу Г. М. Панченкова, имеют одина ковые значения $E_{12} = 1720$ *кал/моль* во всей системе. Однако логарифмы вязкосте смесей в системе меняются криволинейно.

В наибольшей мере идеальным жидкостям должны соответствовать изопиести ческие растворы химически не взаимодействующих электролитов, которые при смешени сохраняют свою первоначальную активность воды [6]. Поэтому мы обратимся к вязко сти смешанных растворов солей, условно расчленяемых нами [6] на составляющи смесь изопиестические растворы.

В таблице приведены опытные данные [7] по вязкости водных растворов NaCl — Cl и NaCl — $MgCl_2$ при 20°. Концентрации, объемные доли и активности воды a_{H_2O} зопиестических растворов отдельных солей рассчитаны нами, а вязкости тех же растворов установлены по опытным данным [7].

Вязкость смесей изопиестических растворов солей при 20°

Состав раствора				Объемная доля II раствора	a_{H_2O}	η, сантипуазы		
соли	вес. %	d_4^{20}	г/л			эксп.	(1)	(2)
NaCl	16,65	1,120	186,5	0	0,872	1,42	—	—
NaCl KCl	12,20 6,09	1,130	137,8 68,8	0,262	0,872	1,294	1,302	1,286
KCl	22,80	1,153	262,9	1	0,872	1,02	—	—
NaCl	28,06	1,216	341,2	0	0,725	2,19	—	—
NaCl KCl	20,62 10,14	1,2315	253,9 124,9	0,256	0,725	1,865	1,916	1,854
KCl	38,24	1,275	487,6	1	0,725	(1,30)	—	—
NaCl	29,45	1,229	361,9	0	0,703	2,38	—	—
NaCl $MgCl_2$	9,24 15,84	1,213	112,0 192,1	0,692	0,703	3,091	3,126	3,067
$MgCl_2$	23,08	1,206	278,3	1	0,703	3,53	—	—

Из таблицы также следует, что вязкости, рассчитанные по формуле Аррениуса (1), ают большие отклонения от опытных данных, чем рассчитанные по формуле (2). Таким образом, оба вывода Дейча следует считать ошибочными.

Казанский государственный университет

Поступила 5.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

. А. Я. Дейч, Ж. физ. химии, 31, 2336, 1957.
. А. Б. Здановский, Ж. физ. химии, 29, 209, 1955.
. Д. А. Поспехов, Ж. физ. химии, 30, 228, 1956.
. J. Kendall, K. Monroe, J. Amer. Chem. Soc., 39, 1787, 1917.
. А. П. Торопов, Ж. общ. химии, 26, 1285, 1956.
. А. Б. Здановский, Тр. Всес. н.-и. ин-та галургии, вып. 21, 39, 1949.
. H. Tollert, J. D' Ans, Angew. Chem., 52, 472, 1939.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ЕЩЕ РАЗ ОБ ИЗУЧЕНИИ ЖИДКИХ СИСТЕМ ПО ОТКЛОНЕНИЮ ЛОГАРИФМА ВЯЗКОСТИ ОТ АДДИТИВНОСТИ

(*Ответ на замечания А. Б. Здановского*)

А. Я. Дейч

А. Б. Здановский доказывает [1], что я, основываясь на данных Д. А. Поспехов [2], сделал два неправильных вывода: 1) формула Аррениуса, предусматривающа аддитивное изменение логарифма вязкостей смешиваемых жидкостей, строго характе ризует изменение вязкости идеальных смесей и 2) по отклонению от нее можно с до стоверностью судить о химическом взаимодействии в системах.

Вместе с тем А. Б. Здановский доказывает справедливость своей формулы, будт бы правильно отражающей изменение вязкости в идеальных жидких системах.

В связи с замечаниями А. Б. Здановского [1] к моей статье [3] мне представляетс необходимым отметить следующее:

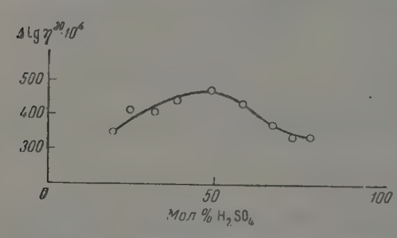
1. Д. А. Поспехов опубликовал статью [2] для доказательства того, что логариф вязкости двойных жидких систем является свойством аддитивным и что это положени может быть выражено формулой Аррениуса, в которой значение x дано в виде моляр ной доли одного из компонентов:

$$\lg \eta = x \lg \eta_1 + (1 - x) \lg \eta_2. \qquad (1$$

Однако А. Б. Здановский, не считаясь с содержанием и духом статьи Д. А. Пос пехова и ссылаясь на мою статью [3], указывает, что на примере нескольких десятко систем формула (1) не подтверждается.

Но при этом А. Б. Здановский отбрасывает дальнейшие рассуждения Д. А. Пос пехова о том, что «несколько позднее Кендалл установил и наличие хорошего совпа дения опытных и рассчитанных величин (расхождение лишь 0,2% в среднем) для си стемы фенетол — дифениловый эфир в пределах значений x от 0 до 1" и что именн это положение Кендалла и послужило для Д. А. Поспехова отправной точкой в даль нейшем доказательстве аддитивности логарифма вязкости у двойных жидких систем

2. Опираясь на установленное Д. А. Поспеховым положение, мною на основани экспериментальных данных была показана возможность суждения о химическом взаи модействии в жидких системах по отклоне нию логарифма вязкости от аддитивности а в сочетании с методом непрерывных из менений Остромысленского — Жоба,— и возможности устанавливать состав образу ющихся молекулярных соединений в эти системах. При этом для подтверждения по лученных данных мы строго руководство вались принципом их проверки по имею щимся литературным данным или по дан ным изучения соответствующих систе другими методами физико-химическог анализа.



Отклонение логарифма вязкости от аддитивности в системе $NiSO_4$ — H_2SO_4 — H_2O

На основании изучения приведенных работе [3] трех систем мною было выражен мнение о необходимости подтверждени полученных результатов только по систе ме BaJ_2 — NaJ — CH_3OH; эти результат на сегодня подтверждены данными исследования системы по отклонению от аддити ности плотностей и показателей преломления [4].

В подтверждение правильности сказанного здесь приведу еще два примера:

Система $NiSO_4$ — H_2SO_4 — H_2O хорошо изучена многими методами и разным авторами [5,6], и во всех случаях в системе установлено молекулярное соединение пр мольном соотношении компонентов 1 : 1. Этот же результат получен и по отклонени логарифма вязкости от аддитивности, как это видно из рисунка.

Приведенные на рисунке данные получены для растворов и их смесей, приготовлен ных по методике, описанной в работе [6].

Интересно отметить, что по отклонению логарифма вязкости от аддитивности можн судить о химическом взаимодействии также и в смесях водных растворов солей и не которых органических веществ.

Так, многими методами была изучена система $AlCl_3 — CO(NH_2)_2 — H_2O$ [7]. Все полученные результаты, в том числе и по отклонению логарифма вязкости от аддитивности, привели к одному и тому же выводу о химическом взаимодействии и образовании соответствующего молекулярного соединения.

3. Для выражения изменения вязкости в идеальных жидких системах А. Б. Здановский предложил формулу:

$$\frac{d}{\eta} = x\frac{d_1}{\eta_1} + (1 - x)\frac{d_2}{\eta_2}. \qquad (2)$$

Однако при доказательстве правильности этой формулы ссылку на приведенные изопиестические растворы химически не взаимодействующих электролитов нельзя признать вполне удачной по следующим причинам:

а) Рассчитанные по формуле (2) вязкости все же имеют отклонения от опытных данных (порядка 0,8%).

б) Для системы $MgCl_2 — NaCl — H_2O$ неоднократно методами физико-химического анализа было показано наличие, хотя и незначительного, химического взаимодействия [8—10]. Между тем это взаимодействие, по-видимому, не отражается на изотерме d/η — состав.

в) Вместе с тем в работе [1] приведены данные по системе $KCl — NaCl — H_2O$, для которой химическое взаимодействие компонентов не обнаруживается. Однако интересно то, что в работе [11] по этой же системе приведены значения d/η в зависимости от различных соотношений четырехмоляльных растворов KCl и NaCl, которые укладываются на прямых изотермах в согласии с формулой (2), но крайние точки, отвечающие максимальным концентрациям исходных растворов, несколько отклонены от этих прямых.

4. На основании многочисленных исследований можно придти к выводу об относительности понятия «идеальная система». Так, еще в 1926 г. В. Я. Аносов [12] на основании изучения показателей преломления двойных жидких смесей пришел к выводу, что строго идеальных смесей нет, что почти все вещества показывают некоторую склонность к химическому взаимодействию и к ассоциации.

Исходя из всего сказанного, я при изучении возможности образования молекулярных соединений в смесях растворов солей предпочел пользоваться формулой (1).

Поступила
2.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Здановский, Ж. физ. химии, 34, 1380, 1960.
2. Д. А. Поспехов, Ж. физ. химии, 30, 228, 1956.
3. А. Я. Дейч, Ж. физ. химии, 31, 2336, 1957.
4. А. Я. Дейч, Ж. неорган. химии, 3, 1888, 1958.
5. Я. А. Фиалков, и З. А. Шека, Ж. неорган. химии, 1, 1238, 1956.
6. А. Я. Дейч, Ж. неорган. химии, 3, 1465, 1958.
7. Н. Ф. Ермоленко, А. Я. Дейч, Докл. АН БССР, 2, 113, 1958.
8. А. В. Титов, Ж. общ. химии, 4, 5, 1934.
9. Н. К. Давиденко, Укр. хим. ж., 20, 350, 1954.
10. А. И. Мун и Р. С. Дарер, Ж. неорган. химии, 2, 1658, 1957.
11. А. Б. Здановский, Ж. физ. химии, 29, 209, 1955.
12. В. Я. Аносов, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 9, 255, 1936.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV *1960* *№*

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О СВЯЗИ МЕЖДУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ СИСТЕМЫ И КИНЕТИКОЙ ИДУЩИХ В НЕЙ ПРОЦЕССОВ

В. К. Семенченко

Мы уже указывали [1], что развитие флуктуаций должно замедлять все происхо дящие в системе процессы, вследствие возникновения беспорядочно расположенны градиентов флуктуирующих параметров, в той или иной степени ослабляющих дейст вие искусственно создаваемых градиентов, представляющих собою силы, управляющи данным процессом. Если, например, мы создаем между двумя точками раствора конеч ную разность концентрации, флуктуационные разности концентраций, возникающи между ними, могут или замедлить, или ускорить диффузию в зависимости от их знака Но флуктуации, как мы также указывали [2], обратно пропорциональны коэффициен там термодинамической устойчивости; следовательно, между кинетикой процесса и устойчивостью той системы, в которой он происходит, должна существовать какая-т связь. Попробуем выяснить характер этой связи, исходя из простейших предположений

При наличии малых отклонений от термодинамического равновесия кинетик удовлетворительно описывается уравнениями типа уравнения Фурье для теплопро водности. Мы запишем это уравнение в общем виде таким образом: назовем потоком данной термодинамической координаты x_i произведение плотности этой координаты на вектор скорости, с которой она движется, и будем считать, что поток j_x пропорцио нален градиенту сопряженной с x_i силы X_i:

$$j_x = (\mathbf{v}\mathbf{x}_i) = L_{ii} \operatorname{grad} X_i; \quad (1)$$

$$x_i = S,\ V,\ c_j; \quad X_i = T,\ p,\ \mu_j; \quad \mathbf{x}_i = \frac{X_i}{V}.$$

Принимая, что плотность $\mathbf{x}_i$ подчиняется уравнению непрерывности

$$\frac{d\mathbf{x}_i}{dt} + \operatorname{div} j_x = \frac{d\mathbf{x}_i}{dt} + \operatorname{div}(\mathbf{v},\ \mathbf{x}_i) = 0, \quad (2)$$

мы получаем для изменения плотности во времени уравнение:

$$\frac{d\mathbf{x}_i}{dt} = -L_{ii}\Delta X_i. \quad (3)$$

Недостатком уравнения (3) является наличие двух неизвестных (хотя и связанны уравнением состояния) функций $\mathbf{x}_i$ и X_i. Мы можем, однако, при помощи простого преобразования получить уравнение, содержащее только плотности $\mathbf{x}_i$ или силы X_i Для этого нам достаточно или продифференцировать левую часть уравнения по X или правую по x_i:

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{v,\ x_j} \frac{\partial X_i}{\partial t} = -L_{ii}\Delta X_i; \quad \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial t} = -L_{ii}\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{v,\ x_j} \operatorname{grad} x_i. \quad (4)$$

Полагая $x_i = S$; $X = T$, мы получим из (4) уравнение температуропровод ности и (при умножении обеих частей на T) теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -L_{ii}V\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V_1}\Delta T; \quad T\frac{\partial S}{\partial t} = -L_{ii}T\Delta T; \quad \frac{\varkappa_T}{\varkappa_Q} = \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right) = \frac{V}{C_v}. \quad (5)$$

Деля коэффициенты при ΔT друг на друга, мы находим обычное их отношение, что под тверждает правильность нашего метода в границах приближения Фурье. Подставля $x_i = c$; $X_i = \mu$ и переходя к переменной c, мы получаем, пренебрегая диффузией вто

рого компонента, выражение для коэффициента диффузии, найденное Онзагером и Фуосом [3]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -L_{ii}\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,p}\Delta c; \quad D = -L_{ii}\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,p}. \tag{6}$$

Поскольку из выражений статистических аналогов термодинамических потенциалов можно получить выражение коэффициентов устойчивости через флуктуации [2], возможно написать общую формулу для кинетических коэффициентов, как функции флуктуаций:

$$L_{ii}\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right) = \frac{L_{ii}kT}{(q_i - \bar{q}_i)^2}, \tag{7}$$

показывающую, что рост флуктуаций всегда уменьшает значение кинетических коэффициентов.

Не останавливаясь на разборе частных случаев, мы хотим отметить, что (4) и (7) дают возможность с точностью, допускаемой приближением Фурье, решить вопрос о предельных значениях кинетических коэффициентов для двух предельных случаев термодинамического равновесия: предельно устойчивого [4], при котором детерминант устойчивости D и по крайней мере один из адиабатических коэффициентов устойчивости $(\partial X_i/\partial x_i)\, x_j$ стремятся к бесконечности (сверхсостояния), и лежащего на нижней границе устойчивости (спинодаль, критическая точка), когда D и все изодинамические коэффициенты устойчивости равны нулю.

В первом случае кинетические коэффициенты, пропорциональные или тому адиабатическому коэффициенту, который стремится к бесконечности, или изодинамическим коэффициентам, обладающим тем же свойством, также стремятся к бесконечности. Следовательно, в предельно устойчивых состояниях термодинамическое равновесие в отношении ряда (но не всех) свойств должно устанавливаться чрезвычайно быстро. Это понятно со статистической точки зрения, так как коэффициенты устойчивости могут стремиться к бесконечности только в случае прекращения флуктуаций. В предельно устойчивых системах не существует флуктуационных градиентов, поэтому все искусственно созданные градиенты должны выравниваться с предельной скоростью. Получающееся бесконечное значение скорости не является, конечно, соответствующим действительности, оно, скорее, выражает недостаточность приближения Фурье для этого случая. На нижней границе устойчивости, получающейся из (4), результат ближе к действительности: он указывает на прохождение адиабатических кинетических коэффициентов через конечный минимум и изодинамических — через нулевой минимум, т. е. подтверждает наш вывод о максимальном замедлении всех процессов в критической области, полученный из рассмотрения поведения флуктуаций в ней. Этот вывод подтверждается и опытом, предсказывая в то же время, что достижение самой критической точки является исключительно трудной и даже, может быть, неразрешимой экспериментальной задачей.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
4.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Применение ультраакустики к исследованию вещества, МОПИ, Москва, вып. 111, 51, 1956.
2. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, **21**, 1461, 1947.
3. L. Onsager a. R. Fuoss, J. Phys. Chem., **36**, 2689, 1932.
4. В. К. Семенченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 368, 2048, 1959; Ж. физ. химии, **33**, 1440, 1959.

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

CONTENTS

Experimental Methods and Apparatus

Discussion

Letters to the Editor

Технический редактор *П. А. Колгурина*

Т-08304 Подписано к печати 21/VI 1960 г. Печ. л. 20,2+1 вкл. Уч.-изд. л. 22,4
Формат бумаги $70 \times 108^{1}/_{16}$ Бум. л. $7^{3}/_{8}$ Зак. 498 Тираж 3525 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.

ПРИНИМАЕТСЯ ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ ИЗДАТЕЛЬСТВА АКАДЕМИИ НАУК СССР НА ВТОРОЕ ПОЛУГОДИЕ 1960 г.

Наименование журналов	Количество номеров за 6 мес.	Цена за 6 мес.
Автоматика и телемеханика.	6	67—50
Акустический журнал.	2	24—00
Астрономический журнал.	3	49—50
Биофизика.	3	36—00
Биохимия.	3	54—00
Ботанический журнал.	6	90—00
Вестник Академии наук СССР.	6	48—00
Вестник древней истории.	2	48—00
Вопросы языкознания.	3	36—00
Высокомолекулярные соединения.	6	75—00
Геология рудных месторождений.	3	36—00
Геохимия.	4	36—00
Доклады Академии наук СССР.	18	259—20
Доклады Академии наук СССР (с 6-ю папками коленкоровыми с тиснением).	18	271—20
Журнал аналитической химии.	3	36—00
Журнал высшей нервной деятельности имени И. П. Павлова.	3	45—00
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии.	3	22—50
Журнал неорганической химии.	6	135—00
Журнал общей биологии.	3	22—50
Журнал общей химии.	6	165—00
Журнал прикладной химии.	6	112—50
Журнал технической физики.	6	63—00
Журнал физической химии.	6	135—00
Журнал экспериментальной и теоретической физики.	6	144—00
Записки Всесоюзного минералогического общества.	3	36—00
Зоологический журнал.	6	90—00
Известия Академии наук СССР.		
серия биологическая	3	45—00
серия географическая	3	45—00
серия геологическая	6	72—00
серия геофизическая	6	90—00
серия математическая	3	45—00
серия физическая	6	72—00
Известия Академии наук СССР. Отделение литературы и языка.	6	27—00
Известия Академии наук СССР. Отделение технических наук:		
металлургия и топливо	3	37—50
механика и машиностроение	3	37—50
энергетика и автоматика	3	37—50
Известия Академии наук СССР. Отделение химических наук.	6	90—00
Известия Всесоюзного географического общества.	3	27—00

Наименование журналов	Количество номеров за 6 мес.	Цена за 6 мес
Известия Карельского и Кольского филиалов Академии наук СССР	2	14—
Исторический архив.	3	45—
Исторический архив (в перепл.).	3	49—
История СССР.	3	36—
Коллоидный журнал.	3	36—
Кристаллография	3	45—
Математический сборник.	6	72—
Микробиология.	3	45—
Новая и новейшая история.	3	30—
Оптика и спектроскопия.	6	81—
Палеонтологический журнал.	2	30—
Почвоведение.	6	72—
Приборы и техника эксперимента.	3	45—
Прикладная математика и механика.	3	58—5
Природа.	6	42—
Проблемы востоковедения.	3	48—
Радиотехника и электроника.	6	82—5
Радиохимия.	3	36—
Русская литература.	2	20—
Советская археология.	2	50—
Советская этнография.	3	54—
Советское государство и право.	6	72—
Теория вероятностей и ее применения.	2	22—5
Успехи современной биологии.	3	24—
Успехи химии.	6	48—
Физика твердого тела.	6	150—
Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова.	6	72—0
Физиология растений.	3	36—0
Цитология.	3	36—0
Энтомологическое обозрение.	2	45—0
Журналы Сибирского отделения Академии наук СССР		
Геология и геофизика.	6	42—0
Журнал прикладной механики и технической физики.	2	30—0
Журнал структурной химии.	2	30—0
Известия Сибирского отделения Академии наук СССР.	6	42—0
Кинетика и катализ.	2	30—0
Сибирский математический журнал	2	30—00

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ В ПУНКТАХ ПОДПИСКИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ПОЧТАМТАХ, КОНТОРАХ И ОТДЕЛЕНИЯХ СВЯЗИ, ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ И В УЧРЕЖДЕНИЯХ, А ТАКЖЕ ОТДЕЛЕНИЯМИ И МАГАЗИНАМИ «АКАДЕМКНИГА» И КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» ПО АДРЕСУ:
МОСКВА, ЦЕНТР, Б. ЧЕРКАССКИЙ ПЕР., 2/10

«АКАДЕМКНИГА